

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Frank CLANET

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des éléments cis- et trans-uraniens
par chromatographie sur papier et électrophorèse

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Mise au point sur l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer à l'étude de la chimie de coordination

Soutenues le 12 janvier 1968 devant la commission d'examen

MM. BOUISSIERES

Président

LEFORT
PAGES

}

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Frank CLANET

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des éléments cis- et trans-uraniens
par chromatographie sur papier et électrophorèse

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Mise au point sur l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer à l'étude de la chimie de coordination

Soutenues le 12 janvier 1968 devant la commission d'examen

MM. BOUISSIÈRES

Président

LEFORT
PAGES

}

Examineurs



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Le Doyen M. ZAMANSKY					
MM. PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	MM. RIGAUDY	T Chimie SPCN
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Mme CHAIX	T Chimie biologique	COLLONGUES	Chimie CPEM
PREVOST	T Chimie organique	MM. HIRTEL PY	T Biologie végétale CPEM	DUBERT	Biochimie
WYART	T Minéralogie & cristallographie	PANNETIER	T Chimie générale I	NOZIERES	Physique générale
TEISSIER	T Zoologie	BRIN	T Mécanique des fluides I	CADIOT	Chimie organique
AUGER	T Physique quantique & relativité	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	IVANOFF	Océanographie physique
MONNIER	T Physiologie générale	Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	FRANÇOIS	Zoologie
PIVETEAU	T Paléontologie	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	TALBOT	Génie chimique
ROCARD	T Physique E.N.S.	COTTE	T Physique électrique	Mme NOUGAREDE	Botanique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	DUBOIS J.F.	T Chimie organique physique	MM. BRUHAT	T Mathématiques MPC
LAFFITTE	T Chimie générale	ELAMOTTE	T Zoologie E.N.S.	FOURNET	Electricité générale
N...	T Géométrie supérieure	OLMER	T Énergétique générale	DEHEVELS	T Mathématiques propédeutique
COULOMB	T Physique du globe	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PURON	T Géologie SPCN
Mile CHRETIEN	T Biologie animale SPCN	BARCHIEWITZ	T Chimie physique	Mme GANS	T Géotectique
MM. BOUIN	T Chimie minérale	ROSSEL	T Physique atomique	MM. GENEVES	Biologie végétale CPEM
BOQUET	T Zoologie	BISER	T Physiologie comparée	HUPE	T Pétrographie
KASTLER	T Physique E.N.S.	CAMUS	T Physiologie végétale	HOLLANDE	T Biologie générale
EPHRAÏM	T Génétique	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	LIONS	T Analyse numérique
GAUTHIERET	T Biologie végétale CPEM	POSSOMPES	T Zoologie	MAITTE	T Chimie organique
LUCAS R.	Recherches physiques	PULLMAN	T Chimie quantique	NICOLAS	Géologie appliquée
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité	PANIGEL	Biologie générale
MORAND	T Physique enseignement	VILLE	T Econométrie	RAVIER	T Pétrographie
SOLEILLET	T Physique CPEM	WILLEMART	T Chimie CPEM	MOREL F.	T Physiologie comparée
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	PREYMAN	T Recherches physiques	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
DRACH	T Zoologie	ROLLET	T Chimie minérale	ROUBINE	Electronique E.S.E.
QUENY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	Mlle JOSIN	T Chimie SPCN	SILBER	T Chimie CPEM
GALLIEN	T Embryologie	MM. CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes	UEBERSFELD	T Electronique
EICHORN	T Mécanique	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	HERVE	T Théories physiques
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN	LUCAS G.	T Géologie	Mme PECKER-WIMEL	T Mathématiques
Mile CAUCHOIS	T Chimie physique	ALLARD	T Chimie physique	MM. BALKANSKI	T Astrophysique
MM. THELLIER	T Physique du globe	BERTHOLOT	T Physique des particules fondamentales	LE CORRE	Physique M.P.C.
PONCIN	T Mécanique générale	BRICARD	T Médecine	YATAT	T Electricité
DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	ECHALLER	Biologie animale CPEM
QUELET	T Chimie organique	MM. JULIA	T Etude des molécules naturelles	BARBAUD	T Physique CPEM
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mlle MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	DARS	Géologie structurale & appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MM. QUINTIN	T Electrochimie	CAMFORT	T Chimie (agrégation)
CUILLIER	T Micropaléontologie	MM. MONOD	T Radiochimie	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
JUNG	T Géologie	Mme DE POSSEL	T Chimie du métabolisme	SIGWALT	T Chimie SPCN
WIFMANN	T Chimie organique & structurale	CHARLOT	T Chimie analytique	BLAQUIERE	Electronique
YASSY	T Physique de l'atmosphère	CHATELET	T Chimie CPEM	BARUCH	Physique propédeutique
DESTOUCHES	T Théorie physique	MATTLER	T Chimie SPCN	ARNOUS	T Physique théorique
AMIEL	T Chimie générale	BOUSSIERES	T Radiocchimie	SLONIMSKI	Géotectique
ROCARD	T Minéralogie & cristallographie	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique
J.P. MATHEU	T Physique optique	MM. FRANC	T Biologie animale CPEM	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
COUTEAUX	T Cytologie	SCHNELL	T Biologie animale CPEM	IBROUSE	T Mécanique théorique
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	STOLKOWSKI	T Biologie tropicale	ROCH	T Astronomie
FELDMANN	T Biologie végétale marine	ACHER	T Physiologie générale	GUY	T Physique expérimentale
JOST	T Physiologie comparée	BAUDOUIN	T Chimie biologique	LAZARD	Mathématiques MPC
PORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques	BEAUMONT	T Biologie animale CPEM	MOREL P.	Physique MPC
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	ARSAK	Programmation
CHOUARD	T Physiologie végétale	BUREAU	T Biologie	LEFEVRE	Chimie MPC
MALAVARD	T Aviation technique (aéronautique)	CURIE D.	T Physique MGP	BOK	Physique propédeutique
BRELOT	T Analyse supérieure	DURAND DELGA	T Géologie	CHAVEVILLE	Biochimie
NORMANT	T Synthèse organique	HELLER	T Biologie végétale	CHENOIT	Physique CPEM
BERNARD	T Chimie appliquée	TORTRAT	T Calcul des probabilités	RIO	Chimie CPEM
DUGUE	T Statistique mathématique	CAILLEUX	T Géologie SPCN	JAUVIN	Biologie végétale CPEM
SOULAIRAC	T Psycho-physiologie	MAGNIAN	T Physique électrique	Mme CHARNIAUX-COTTON	Biologie animale CPEM
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	Mlle PICINI	Evolution des êtres organisés
KIRKMAN	T Théories chimiques	Mile FOURCROY	T Biologie végétale SPCN	LEQUET	Chimie CPEM
CHADEFAUD	T Botanique	Mme CHOQUET BRUHAT	T Mécanique analytique & mécanique céleste	COHEN TANNODI	Astronomie
Mile LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	Mile VEIL	T Physiologie générale	PASCAUD	Physique atomique
MM. LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	MM. LWOFF	T Microbiologie	TAVERNIER	Physique CPEM
DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées	SIESTRUNK	T Biologie physique & expérim.	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CABANNES	T Mécanique générale	PASCAUD	Physiologie
FRANÇON	T Physique SPCN	CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique	MM. PETIT	Biologie animale CPEM
GLANGEAUX	T Géographie physique, géologie dynamique	COMOLET	T Mécanique des fluides	MM. CAGNAC	Physique agrégation
DOUMENET	T Mathématiques MGP	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
PISTO	T Technique mathématique de la physique	HORILLON	T Biologie animale CPEM	KRANSER	T Mathématiques
ROCH	T Géologie	OLIVIER	T Anthropologie	BEZUCKI	Physique M.G.P.
SCHATZMANN	T Astrophysique	SAMUEL	T Mathématiques (ENS jeunes filles)	VINH MAU	Physique CPEM
TERMIER	T Géologie générale	THIRY	T Mécanique céleste	DUQUESNES	Physique
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	ABELES	T Physique SPCN	SCHULZENHERGER	Programmation
LENNER	T Physique M.G.P.	AMAT	T Thermodynamique	THOMILLON	Chimie MPC
ROUCHER	T Géologie appliquée	AUBON	T Géologie	FAYARD	Chimie CPEM
Mme TONNELAT	T Chimie générale	Mme BENOIT GUEUTAL	T Physique nucléaire & radio-activité	RUVEY	Physique MPC
MM. DIXMIER	T Chimie organique	M. BOUGIS	T Biologie végétale marine	ATHIER	Physique CPEM
SOCHAY	T Electrochimie			PICINBONO	Electrotechnique
AGRAIN	T Chimie systématique			Mme FUSSEUX DAO	Biologie végétale
BRUSSET					

UNIVERSITE DE PARIS FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Professeurs					
MM. MANGENOT G.	T Biologie végétale	MM. BERGERARD J.	T Zoologie	Mme MARTY N.	Physique propédeutique
JACQUINOT P.	T Optique	ROGER J.	T Paléontologie	MM. GOURDIN M.	Physique théorique
GUINIER A.	T Electricité & physique des solides	LEFORT M.	T Chimie nucléaire	PRIZ-Y-JORRA	Physique propédeutique
GRIVET P.	T Electronique	LACABARQUE A.	T Physique des hautes énergies	GROFENLOF E.	Physique végétale SPCN
BLANC	T Accélérateur linéaire	JULLEN J.	T Chimie structurale organique	RIOI M.	Physique nucléaire
LAPIERRE A.	T Génétique des virus	ARNULF A.	T Optique	BROUSSE R.	Géologie S.P.C.N.
LHERITIER P.	T Ecologie végétale	MARECHAL A.	T Diffraction électronique	LORIOT C.	Physiologie végétale
MOYSE A.	T Physiologie végétale	MAZET R.	T Mécanique générale	CLAUSER H.	Chimie biologique
DODE M.	T Chimie thermodynamique	DAVID Serge	T Chimie agrégation	JANCOVICI B.	Physique atomique
DENY J.	T Mathématiques	GUERIN H.	T Chimie des gaz et des combustibles	LE BERRE J.	Physiologie propédeutique
RIVIERE A.	T Géologie générale & sédimentologie	LESPIER L.	T Mathématiques MPC et algèbre	LAVOREL J.	Entomologie
MAY R.	T Anatomie comparée	KOIGANOFF	T Astronomie	PERIO P.	Biophysique
DELANCE H.	T Mathématiques	ARNOULT J.	T Physique électronique	FEITZON M.	Physique propédeutique
CHAPPELLE J.	T Mathématiques	KAHANE J.P.	T Mathématiques	CHUMLA M.	Sécherchimie
LACOMBE P.	T Mécanique expérimentale	BROCHARD J.	T Physique propédeutique	MAZIRIS C.	Chimie des isotopes
BEHOT P.	T Physiologie générale	Mme ROZEN	T Chimie C.P.E.M.	VILKAS M.	Chimie C.P.E.M.
GRONCHET J.	T Biologie végétale SPCN	MM. BRETEIN F.	T Mathématiques	BLANDIN A.	Physique des solides
NFRON A.	T Mathématiques	MALGRANGE B.	T Physiologie animale	BRUN G.	Géotectique
NOZERAN R.	T Botanique approfondie	CORABOUFF E.	T Chimie des solides	MERCOUREFF	Physique agrégation
CASTANI R.	T Thermodynamique	FRIDEL J.	T Cryogénie	ANDRE J.	Microscopie électronique
ELLENBERGER F.	T Géologie structurale	CHEVAUGON J.	T Physique théorique & atomique	CHEVALIER F.	Physiologie animale
LEDERER E.	T Chimie biologique	LELYR P.	T Accélérateur linéaire	Mlle MARGOT	Biologie cellulaire C.P.E.M.
RIZET J.	T Génétique	CHABBAL R.	T Physique des plasmas	MM. BOURRU R.	Physiologie végétale
LENDOT T.	T Biologie animale SPCN	DELCROIX J.M.	T Mathématiques	Mlle LEPOT M.	Biologie animale CPEM
POFOT G.	T Chimie organique	CRIF J.	T Mathématiques	MM. LAMBERT	Biologie cellulaire CPEM
FRIGN P.	T Biologie physico-chimique	D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique	Mme BIZOT J.C.	Physique C.P.E.M.
TONNELAT	T Géologie historique	SCHAEFFER P.	T Microbiologie	GUHAUD J.P.	Physique M.P.C.
BRUN Jan		DE GUINNES P.	T Physique des solides	LABOUESSE B.	Mécanique
JEAN M.	T Physique nucléaire				Chimie SPCN

le secrétaire général

R. POULAIN

A mes Parents,

A ma femme,

A mes enfants.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549932_0004

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur G. BOUISSIERES pour l'extrême bienveillance avec laquelle il a accepté de guider ces recherches et la rédaction de ce mémoire.

Que Monsieur M. LEDERER trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour m'avoir inspiré ce sujet et pour l'accueil amical que j'ai toujours trouvé près de lui, lorsque je venais solliciter ses conseils.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur R. GUILLAUMONT pour l'aide précieuse qu'il m'a accordée lors de la rédaction définitive de ce travail.

Enfin, je suis particulièrement reconnaissant au Commissariat à l'Energie Atomique pour l'aide technique et matérielle qu'il m'a accordée, me permettant ainsi de mener à bien ces recherches.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	11
CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES	15
(1) CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER	15
I - RELATION ENTRE LE R_f ET LA STABILITE DES COMPLEXES D'UN ELEMENT	16
II - MODE OPERATOIRE	19
(2) ELECTROPHORESE EN ZONES SUR MEMBRANE D'ACETATE DE CELLULOSE	22
I - RAPPELS THEORIQUES	22
II - MOBILITE ELECTROPHORETIQUE ET FORMA- TION DES COMPLEXES	24
III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	26
1° - Caractéristiques de l'appareil d'électrophorèse	27
2° - Mode opératoire	30
3° - Détermination des mobilités électrophorétiques	32
(3) LOCALISATION ET CARACTERISATION DES ZO- NES SUR LES CHROMATOGRAMMES ET LES ELEC- TROPHOREGRAMMES	36
(4) PREPARATION DES SOLUTIONS DES ELEMENTS ETUDIES	38

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES ETATS DE VALENCE DU NEPTUNIUM ET DU PLUTONIUM A L'AIDE DE REACTIONS COLOREES	41
I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE	41
II - RESULTATS	43
CHAPITRE III : COMPORTEMENT EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DES ELEMENTS CIS- ET TRANS- URANIENS DU THORIUM AU CURIUM	53
I - ETUDE DE LA COMPOSITION DES ELUANTS UTI- LISES POUR LE DEVELOPPEMENT DES CHROMA- TOGRAMMES	53
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX	54
A) Remarques sur les résultats	57
1° - Protactinium-V	57
2° - Neptunium-IV	57
3° - Neptunium-V	61
4° - Neptunium-VI	61
5° - Plutonium-III	66
6° - Plutonium-IV	66
7° - Plutonium-VI	68
B) Discussion et conclusions	70
1° - Eluants chlorhydriques	70
2° - Eluants nitriques	73
CHAPITRE IV : ELECTROPHORESE SUR MEMBRANE D'ACETA- TE DE CELLULOSE DES ELEMENTS CIS- ET TRANS-URANIENS DU THORIUM AU CURIUM	85

	Pages
I - THORIUM	86
II - PROTACTINIUM	88
III - URANIUM	90
1° - Uranium-IV	90
2° - Uranium-VI	90
IV - NEPTUNIUM	92
1° - Neptunium-IV	92
2° - Neptunium-V	95
3° - Neptunium-VI	95
V - PLUTONIUM	95
1° - Plutonium-III	95
2° - Plutonium-IV	97
3° - Plutonium-VI	99
VI - AMERICIUM -III et CURIUM-III	101
VII - DISCUSSION ET CONCLUSIONS	102
CHAPITRE V : APPLICATIONS ANALYTIQUES	109
CONCLUSIONS	119
BIBLIOGRAPHIE	123

INTRODUCTION

Lorsque nous avons entrepris ces recherches, en 1960, la chromatographie et l'électrophorèse sur papier avaient fait l'objet, durant les dix années précédentes, de développements considérables en chimie minérale, grâce aux travaux de LEDERER, en France, de POLLARD, en Grande Bretagne, de STRAIN et McDONALD, aux Etats Unis. On sait, en effet, que ces deux méthodes microanalytiques furent élaborées respectivement, à quelques années d'intervalle, par CONSDEN, GORDON et MARTIN [1] et par VON KLOBUSITSKY et KÖNIG [2] pour les séparations d'acides aminés et de protéines. A l'origine, rien ne laissait donc prévoir qu'elles allaient permettre d'effectuer, en chimie minérale et en radiochimie, des séparations aussi difficiles que celle des lanthanides [3, 4, 5, 6], d'étudier des complexes minéraux, de préparer des radioisotopes "sans entraîneurs" et d'analyser les produits de fission et de désintégration nucléaires. Plusieurs traités et mises au point rassemblent les nombreuses informations, obtenues jusqu'à présent, sur ce sujet [4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Si les comportements, en chromatographie et en électrophorèse sur papier, de la majorité des éléments de la classification périodique avaient été étudiés pour de nombreux milieux organiques ou minéraux, lorsque nous avons commencé ce travail, les données relatives aux éléments transuraniens étaient, par contre, fort restreintes. Pourtant, dès 1949, une étude de la chromato-

graphie sur papier du plutonium fut publiée par FINK et FINK [16] : plusieurs mélanges de méthyl-éthyl-cétone avec HNO_3 ou HCl , ainsi que des solvants butyliques étaient utilisés comme éluants. Quelques années plus tard, la chimie des complexes du plutonium et le mécanisme de la chromatographie sur papier des ions métalliques étant mieux connus, COWAN et FOREMAN [17], puis ENGLISH et FOREMAN [18] tentèrent de séparer, par cette méthode, les valences du plutonium ; ils l'utilisèrent également pour isoler cet élément de l'américium et du curium. Enfin, plus récemment, KELLER [19] publia une étude plus complète où sont envisagées plusieurs séparations chromatographiques des éléments de l'actinium au curium, en milieux HCl et HNO_3 .

Quant à l'électrophorèse sur papier, il fallut attendre 1961 pour que son emploi dans l'étude des éléments transuraniens soit signalé dans la littérature. Il semble, d'ailleurs, que certains perfectionnements de cette technique aient dû être réalisés avant qu'elle puisse être appliquée convenablement à la détermination du signe de la charge des ions en solution. GEL' MAN et col. [20] l'utilisèrent, dans ce but, pour étudier la formation des complexes du neptunium avec le trilon-B en fonction du pH. D'un point de vue plus pratique, SCHUMACHER [21] se servit de la méthode d'électrophorèse "focalisante" pour séparer les éléments du groupe des curides, dans divers milieux complexants organiques.

Dans le travail que nous allons exposer, nous avons voulu élargir le champ d'application de la chromatographie sur papier et de l'électrophorèse en chimie minérale, en les utilisant pour étudier les éléments cis- et trans-uraniens du thorium au curium, en milieux HCl et HNO_3 . Nous avons essayé de montrer que les résultats obtenus par ces méthodes, essentiellement séparatives, contribuent avec succès à définir la physionomie chimique de ces éléments.

Le présent mémoire se divise en cinq chapitres :

Le premier est consacré à un exposé des méthodes expérimentales, notamment d'une technique originale d'électrophorèse sur membrane d'acétate de cellulose qui nous a permis de séparer les espèces ioniques et d'en déterminer le signe de la charge à des concentrations en acide chlorhydrique et nitrique élevées. Dans ce chapitre, nous exposerons, d'autre part, comment est liée la formation de complexes d'un élément aux valeurs de R_f et de mobilité électrophorétique.

Dans le second, on décrit certains essais de caractérisation directe des valences du neptunium et du plutonium sur des chromatogrammes et des électrophorégrammes, à l'aide de réactions colorées.

L'étude du comportement des éléments du thorium au curium en chromatographie sur papier est présentée dans le Chapitre III. Afin de compléter les déterminations systématiques de R_f d'ions métalliques effectuées par LEDERER [22] et GUEDES DE CARVALHO [23] à l'aide de mélanges (1:1) n-butanol + HCl, nous avons utilisé comme éluants, des mélanges à parts égales de solutions aqueuses de HCl ou de HNO_3 avec des alcools de différentes polarités (méthanol, éthanol, n-butanol). Nous essaierons, à partir des variations de R_f en fonction des concentrations en HCl ou en HNO_3 de ces éluants, de comparer les éléments étudiés, entre eux, et à d'autres éléments de la classification périodique.

Dans le quatrième chapitre, nous avons envisagé le comportement des éléments du thorium au curium en électrophorèse sur membrane d'acétate de cellulose, et défini les domaines de concentration en HCl et HNO_3 pour lesquels les éléments 90 à 96 sont à l'état cationique, anionique ou neutre. En étudiant les variations de mobilité des espèces ioniques séparées par électrophorèse en fonction de la concentration de HCl et de HNO_3 , nous tenterons d'établir ou de confirmer, d'une part, l'existence de chloro- et nitrato- com-

plexes et, d'autre part, la tendance à la complexation des éléments considérés, par les ions chlorures et nitrates.

Enfin, le dernier chapitre concerne des applications analytiques.

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

(1) CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

Cette méthode, élaborée initialement par CONSDEN, GORDON et MARTIN [1] pour la séparation des acides aminés, est basée sur le partage de solutés entre deux phases liquides dont l'une, stationnaire, sature du papier.

En pratique, une goutte de la solution à étudier est déposée sur une feuille de papier filtre qu'un solvant organique, en présence d'eau, imprègne ensuite par capillarité. Dans ces conditions, la cellulose du papier se sature d'eau et les solutés se distribuent entre cette phase aqueuse stationnaire et la phase organique mobile. Ils se répartissent en zones ou taches, à différentes distances du front du liquide, leur position étant définie expérimentalement par le rapport R_f [1, 24] :

$$R_f = \frac{\text{déplacement du soluté}}{\text{déplacement du front du liquide}}$$

Celui-ci est caractéristique du comportement chromatographique d'une substance pour un solvant, un papier et une température déterminés.

CONSDEN, GORDON et MARTIN [1], en se basant sur l'analogie établie par MARTIN et SYNGE [24], entre la chromatographie de partage et une distillation fractionnée à reflux total, puis LEDERER [4], à partir de la théorie cinétique utilisée pour expliquer les séparations sur colonnes chromatographiques [25], ont établi une équation reliant le R_f au coefficient de partage α :

$$\alpha = \frac{A_L}{A_S} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right), \quad (1)$$

$\alpha = \frac{\text{concentration du soluté dans la phase stationnaire (aqueuse)}}{\text{concentration du soluté dans la phase mobile (organique)}}$

et $\frac{A_L}{A_S}$ représente le rapport entre les surfaces des sections droites occupées respectivement par la phase mobile et la phase stationnaire dans le chromatogramme.

Pour expliquer les cas où l'accord n'est pas réalisé entre coefficients de partage mesurés directement et calculés à partir des R_f , ainsi que les séparations chromatographiques obtenues à l'aide de solvants miscibles à l'eau (méthanol, éthanol, acétone, etc...), MARTIN [26], puis HANES et ISHERWOOD [27] ont montré que la phase stationnaire devait être comparée à une solution aqueuse concentrée d'un polyside ou à un complexe eau-cellulose plutôt qu'à de l'eau saturée de solvant organique.

I - RELATION ENTRE LE R_f ET LA STABILITE DES COMPLEXES D'UN ELEMENT :

Lorsqu'en chromatographie sur papier, la migration d'un élément est liée à son extraction dans la phase organique mobile sous forme d'un complexe, il est possible de relier son R_f à la constante de dissociation du complexe [28, 29, 30, 31].

Considérons par exemple, sur un chromatogramme, un plateau théorique [24] où un complexe monomère $MA_x^{(m-xn)+}$ est à l'équilibre avec l'anion complexant A^{n-} et le cation M^{m+} qui lui ont donné naissance. Selon les valeurs de m, n et x, ce complexe est cationique, neutre ou anionique. La constante de dissociation du complexe, K étant définie en fonction des concentrations par :

$$K = \frac{[M^{m+}] \cdot [A^{n-}]^x}{[MA_x^{(m-xn)+}]}$$

il s'ensuit : $\log K = \log \frac{[M^{m+}]}{[MA_x^{(m-xn)+}]} + x \cdot \log [A^{n-}]$

En supposant $MA_x^{(m-xn)+}$ soluble dans la phase organique et M^{m+} soluble dans la phase aqueuse, on a :

$$\alpha = \frac{[M^{m+}]}{[MA_x^{(m-xn)+}]}$$

soit : $\log K = \log \alpha + x \cdot \log [A^{n-}]$

α peut être calculé à partir du R_f , par l'intermédiaire de l'équation (1),

d'où :

$$\log K = \log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) + \log \frac{A_L}{A_S} + x \cdot \log [A^{n-}]$$

Comme $\frac{A_L}{A_S}$ est constant pour un système chromatographique donné, on peut écrire, finalement, en adoptant la notation R_M [32] pour $\log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right)$:

$$R_M = -x \cdot \log [A^{n-}] + \text{constante} \quad (2)$$

puisque $\log K$ est constant.

Nous admettons, évidemment, que les deux phases ne subissent aucune modification physico-chimique importante, dans les limites de variation de $[A^{n-}]$ considérées.

On voit donc que, pour un domaine donné de concentration d'un anion complexant $[A^{n-}]$, la formation d'un complexe défini se traduit par une variation linéaire du R_M en fonction de $\log [A^{n-}]$. Réciproquement, si pour un élément donné, la fonction $R_M = f(\log [A^{n-}])$ varie linéairement, on peut en conclure qu'il est extrait, dans la phase organique du système chromatographique, sous forme d'un complexe défini, dans le domaine de concentration de A^{n-} considéré. Il est toutefois impossible de calculer directement la constante de dissociation du complexe par cette méthode, la composition et le volume respectifs des phases en présence sur le papier, n'étant pas connus. Cependant, si différents éléments conduisent, pour un système chromatographique déterminé et dans les mêmes conditions expérimentales, à une famille de droites $R_M = f(\log [A^{n-}])$ parallèles, les complexes qu'ils forment ont des compositions stoechiométriques identiques (même valeur de x). Il est alors possible, la constante de dissociation d'un des complexes étant connue, d'en déduire celles des autres [30], à condition, toutefois, d'être sûr que le phénomène de partage dépende exclusivement de la complexation et, aussi, qu'il n'y ait pas de phénomène d'adsorption sur la cellulose [33].

A ces incertitudes, viennent s'ajouter certains inconvénients d'ordre technique qui rendent difficile l'utilisation de la chromatographie sur papier pour l'étude quantitative des complexes. En effet :

1 - les valeurs de R_f déterminées avec une précision suffisante se situent entre 0,1 et 0,8, et dans ces conditions, l'erreur sur la mesure de R_f ne peut être inférieure à $\pm 0,01$ ou $\pm 0,02$;

2 - la présence de cellulose peut perturber et compliquer le mécanisme de partage : il est par ailleurs difficile de mesurer le volume des phases et de connaître leur composition exacte ;

3 - les équilibres lents ne peuvent pas être étudiés.

En revanche, la chromatographie sur papier permet de séparer des espèces dont les coefficients de partage sont voisins. Sa simplicité, sa rapidité et la possibilité qu'elle offre de comparer facilement plusieurs éléments entre eux, en font une méthode intéressante.

II - MODE OPERATOIRE :

Nous utilisons la technique de développement chromatographique ascendant [8, 9] sur papier "Whatman N° 1 (garanti pour chromatographie), en bandes de 28 cm x 3 cm ou en feuilles de 28 cm x 33 cm. Ces dernières se prêtent mieux à l'étude simultanée de plusieurs éléments. Nous opérons dans des "conditions homogènes" [29], c'est à dire que les solutions étudiées renferment les mêmes agents complexants que l'éluant utilisé pour développer les chromatogrammes.

Les solutions sont déposées à 4 cm de l'extrémité inférieure de la feuille (ou bande) de papier, sous forme de gouttes de 5 mm³. On sèche légèrement sous courant d'air tiède, de telle sorte que la température, au niveau du papier, n'excède pas 40°C. Des expériences préliminaires nous ont, en effet, montré que les résultats ainsi obtenus sont les mêmes que par séchage à l'air ambiant.

Le développement est réalisé à $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$, en cuves de verre cylindriques, hermétiquement bouchées, renfermant l'éluant et disposées dans une enceinte isotherme comportant une circulation d'air [34]. On laisse les papiers se saturer dans l'atmosphère des cuves avant de commencer le développement chromatographique [8] (fig. 1) qui s'effectue en laissant migrer l'éluant sur une vingtaine de centimètres.

Si on utilise comme éluants des solvants non entièrement miscibles à l'eau, seule la phase organique à l'équilibre sert à développer les chroma-

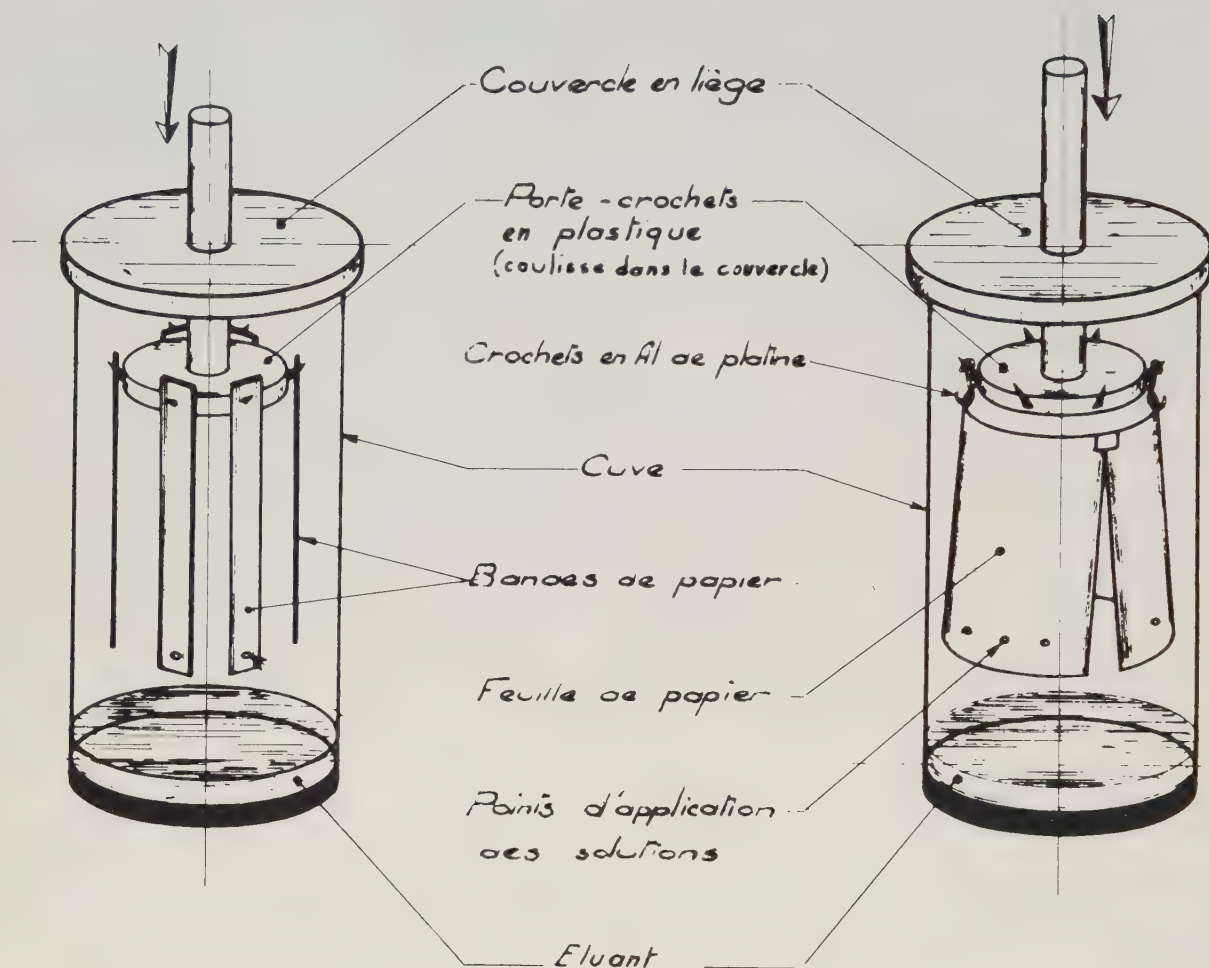


Fig. 1 - Dispositif pour chromatographie ascendante sur papier.

Après saturation dans l'atmosphère des cuves, les papiers sont amenés au contact de l'éluant en faisant coulisser les porte-crochets dans le sens des flèches.

togrammes. Toutefois, afin de maintenir une tension de vapeur saturante des deux phases au niveau du papier, on introduit, dans les cuves, une partie aliquote de la phase aqueuse.

Pour des études en atmosphère réductrice (anhydride sulfureux) ou oxydante (oxygène ozonisé), les développements chromatographiques sont effectués dans un appareil de SCHAMRAJ [35].

Lorsqu'il se forme deux fronts liquides distincts [4], nous utilisons toujours le plus éloigné de l'origine pour calculer les R_f .

Au cours de nos diverses expériences, l'erreur sur la valeur du R_f a varié de $\pm 0,02$ à $\pm 0,04$, selon la position des taches sur les chromatogrammes.

(2) ELECTROPHORESE EN ZONES SUR MEMBRANE D'ACETATE DE CELLULOSE

La migration des ions sous l'action d'un champ électrique permet de déterminer, sans équivoque, le signe de leur charge. Elle peut s'effectuer, soit en phase liquide libre selon la méthode "d'électrophorèse en frontières"[36], soit dans un liquide retenu à l'intérieur d'un support poreux : "électrophorèse en zones".

Nous avons utilisé cette dernière méthode, car elle se prête mieux à l'étude des microquantités de matière et présente l'avantage de conduire à une séparation des espèces ioniques en zones peu diffusibles.

I - RAPPELS THEORIQUES :

Sous l'action d'un champ électrique, le déplacement d'un ion dans une solution d'électrolyte retenue dans un support poreux dépend de divers facteurs [11, 37, 38, 39] dont les principaux sont :

1) Les propriétés de l'ion : charge, rayon ionique, tendance à la complexation ;

2) La nature du milieu : concentration de l'électrolyte, force ionique, propriétés diélectriques, propriétés chimiques, pH, température, viscosité et présence de molécules polaires susceptibles de modifier la viscosité ou les propriétés diélectriques de l'électrolyte ;

3) Les caractéristiques du champ électrique : intensité, uniformité le long du parcours de l'ion, temps d'application ;

4) Les propriétés du support : phénomènes d'adsorption, d'échange d'ions.

En se déplaçant sous l'influence du champ électrique, l'ion est soumis à des forces de frottement de la part du milieu et acquiert une vitesse limite qui, en assimilant la particule chargée à une sphère et en appliquant la loi de STOKES, est exprimée par la relation suivante [40] :

$$v = \frac{ZE}{6 \pi \eta r} \quad (3)$$

avec : v = vitesse limite de l'ion

Z = charge de l'ion

r = rayon ionique

η = viscosité du milieu

E = intensité du champ électrique

On appelle mobilité électrophorétique u d'un ion sa vitesse de déplacement dans le champ électrique unité.

D'après (3) on a :

$$u = \frac{1}{6 \pi \eta} \cdot \frac{Z}{r} \quad (4)$$

Donc, pour un milieu donné, la mobilité d'un ion est une constante dont la valeur est proportionnelle au potentiel ionique [41], rapport entre la charge et le rayon de l'ion.

On la détermine expérimentalement en mesurant le déplacement de l'ion, pendant un temps donné, dans un champ électrique uniforme d'intensité connue d'après :

$$u = \frac{d}{t \cdot E} = \frac{d \cdot L}{t \cdot V} \quad (5)$$

où : d = déplacement ionique en centimètres,

t = temps exprimé en secondes

$E = V/L$ = intensité du champ électrique en volts par centimètre, L étant l'intervalle, en centimètres, soumis à une différence de potentiel de V volts.

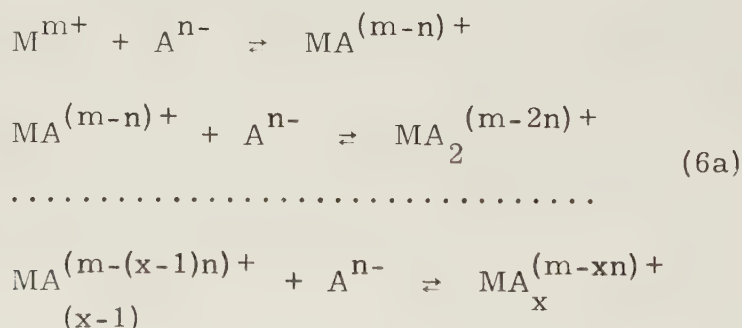
D'après la relation (5), u s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; par convention, sa valeur est positive si l'ion migre vers le pôle (-) et négative s'il se déplace vers le pôle (+).

En réalité, on détermine la mobilité et le signe d'une zone électrophorétique où, comme nous allons le voir, diverses espèces ioniques peuvent se trouver en équilibre.

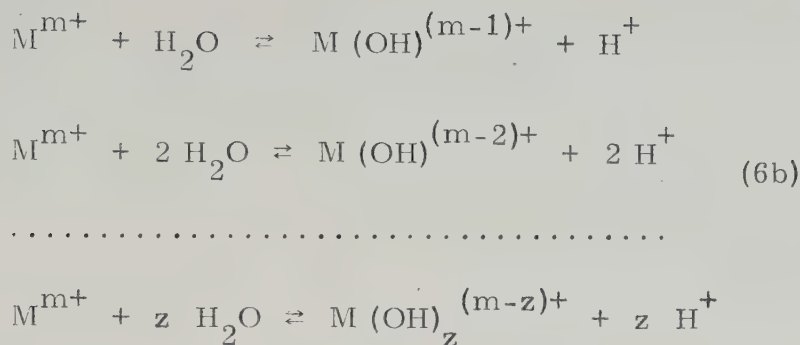
II - MOBILITE ELECTROPHORETIQUE ET FORMATION DES COMPLEXES :

L'électrophorèse fournit des indications sur la complexation des ions, dans la mesure où celle-ci produit une modification de leur charge et de leur rayon, entraînant ainsi une variation de mobilité.

Considérons, dans la solution soumise à l'électrophorèse, un cation simple M^{m+} qui, en présence d'un agent complexant, A^{n-} donne naissance à une série de complexes monomères $MA^{(m-n)+}$, $MA_2^{(m-2n)+}$, $MA_x^{(m-xn)+}$, selon les équilibres :



$MA_x^{(m-xn)+}$ étant le complexe d'indice de coordination maximum existant dans la solution. Si M^{m+} subit une hydrolyse on a également :



Les cations hydroxylés ($z < m$) peuvent être à leur tour complexés par les anions A^{n-} .

Si les vitesses des réactions précédentes sont élevées par rapport aux vitesses de migration électrophorétique des différentes espèces en présence, ces dernières ne sont pas isolées en zones au cours de l'électrophorèse, mais migrent au contraire en une zone unique constituée par le mélange à l'équilibre. La mobilité de cette zone est reliée à celles des ions complexes, du cation simple et des cations hydroxylés par la relation d'addition suivante [42] :

$$\begin{aligned}
u_z = u_M \cdot \frac{[M^{m+}]}{C} + u_{MA} \cdot \frac{[MA^{(m-n)+}]}{C} + \dots\dots u_{MA_x} \frac{[MA_x^{(m-xn)+}]}{C} + \dots \\
\dots\dots + u_{M(OH)} \cdot \frac{[M(OH)^{(m-1)+}]}{C} + \dots\dots \\
\dots\dots + u_{M(OH)_z} \cdot \frac{[M(OH)_z^{(m-z)+}]}{C} \tag{7}
\end{aligned}$$

où : u_z = mobilité de la zone électrophorétique,

u_M = mobilité de M^{m+}

$u_{MA} \dots\dots u_{MA_x}$ = mobilités des ions complexes

$u_{M(OH)} \dots\dots u_{M(OH)_z}$ = mobilités des cations hydroxylés

$$C = [M^{m+}] + [M^{(m-n)+}] + \dots + [MA_x^{(m-xn)+}] + [M(OH)^{(m-1)+}] + \dots + [M(OH)_z^{(m-z)+}]$$

= concentration molaire totale du métal dans la zone électrophorétique.

On pourrait encore ajouter à cette relation les termes dépendant des ions résultant de la complexation par A^{n-} des cations hydroxylés.

D'après l'expression (7), $u_M, u_{MA}, \dots, u_{MA_x}, u_{M(OH)}, \dots, u_{M(OH)_z}, \dots$, étant différents, tout déplacement des équilibres (6a) et (6b) etc... entraîne une variation de la mobilité de la zone électrophorétique, variation qui traduit donc une modification de la complexation de l'élément M. Par conséquent, la courbe de mobilité, variation de la mobilité électrophorétique de l'élément en fonction de la concentration molaire de l'agent complexant, est représentative du phénomène de complexation. D'après la relation (7) nous sommes conduits aux conclusions suivantes :

1) Si, dans certains domaines de concentrations de l'agent complexant, un complexe prédomine dans le mélange des espèces à l'équilibre, il détermine alors, pratiquement, la valeur de la mobilité u_z qui reste sensiblement constante. Ce phénomène se traduit par un palier sur la courbe de mobilité.

2) Dans le cas de la coexistence, en concentrations comparables, de plusieurs complexes successifs, un léger déplacement des équilibres (6a) et (6b) entraînera au contraire une décroissance importante de u_z se traduisant par une portion descendante de la courbe de mobilité.

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

La détermination expérimentale des mobilités électrophorétiques nécessite le contrôle de tous les facteurs susceptibles d'influencer le déplacement des ions. En particulier, la température et le champ électrique doivent rester constants et uniformes pendant toute la durée de l'expérience.

De plus, la relation (5) n'est applicable que si le déplacement des ions est proportionnel à l'intensité du champ électrique et au temps.

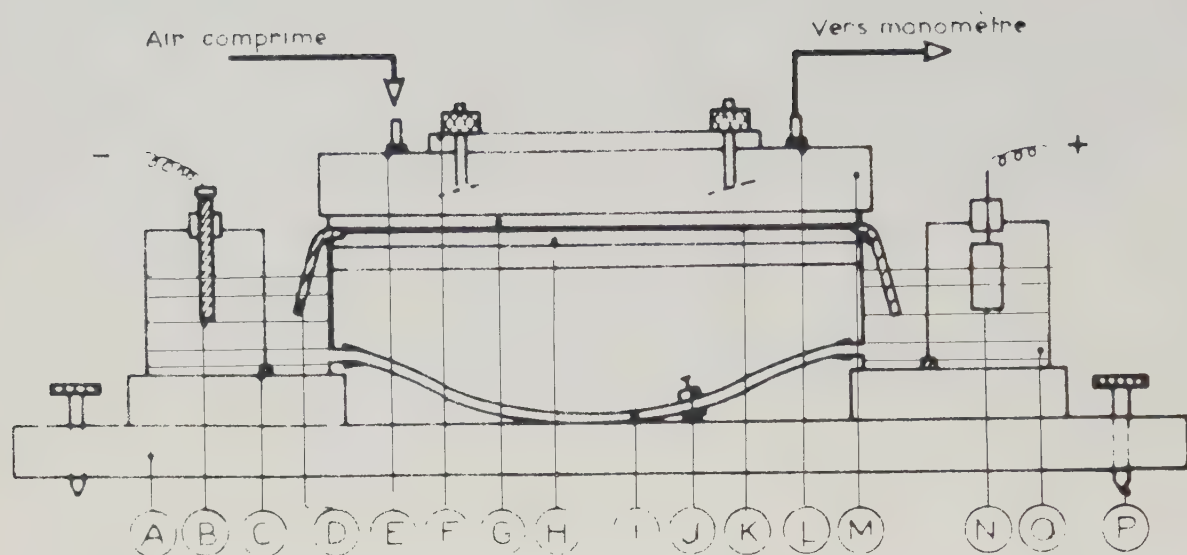
En pratique, ces conditions sont difficiles à réaliser, surtout si la conductivité du milieu est élevée. Le dégagement de chaleur par effet Joule est alors si important, que l'utilisation d'un appareil d'électrophorèse permettant de dissiper efficacement la chaleur dégagée est indispensable. L'emploi de membranes d'acétate de cellulose (Millipore HAWP) comme support de l'électrolyte permet, d'autre part, de réduire l'intensité du courant électrique tout en conservant un champ électrique suffisant (par ex. $I = 300 \text{ mA}$ pour $E = 8 \text{ V.cm}^{-1}$ dans $\text{HCl } 6\text{N}$), car leur taux d'imprégnation par l'électrolyte est faible. Elles présentent, en outre l'avantage de résister aux électrolytes acides tels que HCl ou HNO_3 et de ne pas adsorber les ions étudiés (à l'exception du protactinium) dans nos conditions expérimentales [43].

1° - Caractéristiques de l'appareil d'électrophorèse :

Cet appareil ayant déjà été décrit dans une publication antérieure [43], nous n'en rappellerons ici que les caractères essentiels. L'acidité élevée des milieux étudiés dans ces recherches nous a conduit à le réaliser entièrement en plastique "lucoflex". Il est alimenté en courant continu stabilisé. Les électrodes sont immergées dans deux bacs remplis de la solution d'électrolyte dont les niveaux sont équilibrés avant chaque expérience (Fig. 2, 3 et 4).

La température de la membrane d'acétate de cellulose soumise à une pression uniforme ($50 \text{ mm Hg. cm}^{-2}$) est maintenue à $5^\circ\text{C} \pm 1$ entre deux échangeurs de chaleur (plaques de $32 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$) où circule un courant d'eau refroidie à l'aide d'une installation frigorifique.

Le champ électrique est mesuré à l'aide d'un voltmètre à lampes associé à un enregistreur.



- | | | | |
|---|---|---|--|
| A | Socle | J | Pince à vis |
| B | Electrode de carbone | K | Feuille d'acétate de cellulose disposée entre deux feuilles minces de téflon |
| C | Tampon de fibre de verre | L | Valve sur laquelle est branchée le manomètre à mercure |
| D | Papier de fibre de verre | M | Coussin pneumatique et son armature extérieure |
| E | Valve d'entrée d'air comprimé | N | Electrode de platine |
| F | Système de serrage | O | Bac à électrolyte |
| G | Plaque réfrigérante supérieure | P | Vis de calage permettant de régler l'appareil à l'horizontale. |
| H | Plaque réfrigérante inférieure | | |
| I | Tube souple mettant en communication les bacs à électrolyte | | |

Fig. 2 - Schéma de principe de l'appareil d'électrophorèse.



Fig. 3. Vue détaillée de l'appareil d'électrophorèse.

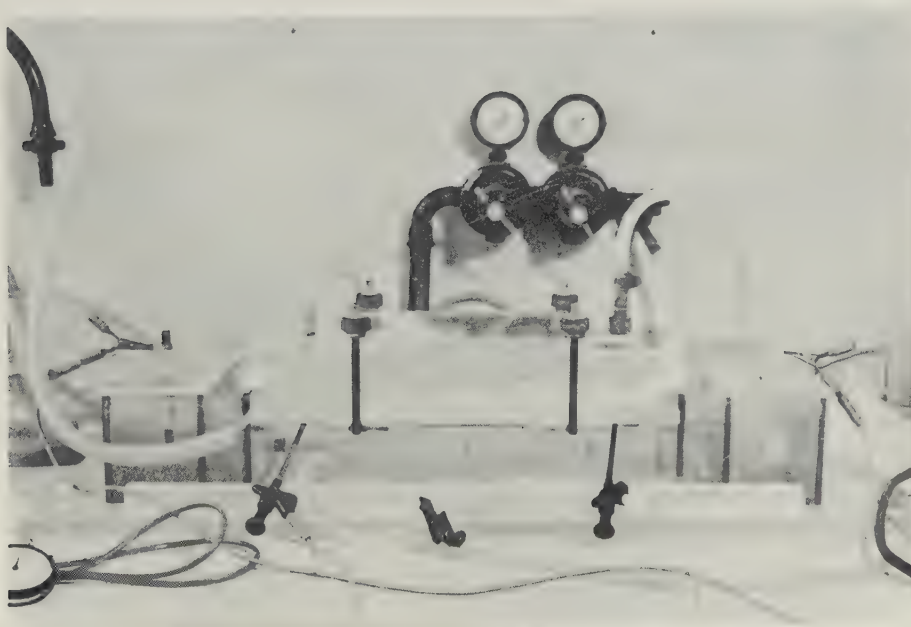


Fig. 4. Appareil d'électrophorèse en fonctionnement.

2° - Mode opératoire :

Nous utilisons des bandes de membrane d'acétate de cellulose "Millipore HAWP" de 32 cm x 5 cm de façon à pouvoir faire migrer simultanément plusieurs taches des solutions examinées. La bande, imprégnée de la solution d'électrolyte, puis essorée sur un papier filtre, est placée entre deux feuilles minces de téflon (épaisseur = 0,05 mm) sur la plaque réfrigérante inférieure de l'appareil d'électrophorèse. Elle repose, à chaque extrémité, sur un papier de fibre de verre (Whatman GF/B) assurant la liaison avec l'électrolyte des bacs à électrode.

Une fois la plaque réfrigérante supérieure fixée, on lui applique une pression de 50 mm Hg. cm⁻². La tension électrique d'alimentation est établie, sa valeur étant choisie de façon qu'un déplacement mesurable des ions (erreur sur la mesure inférieure à $\pm 5\%$) se produise en un temps suffisamment court pour éviter toute diffusion des zones électrophorétiques et une élévation éventuelle de la température de l'électrolyte. Afin de stabiliser le champ électrique à l'intérieur de la membrane de cellulose (Fig. 5), on fait fonctionner l'appareil pendant 10 mn avant d'appliquer la solution à étudier. Celle-ci est ensuite déposée, sous forme de gouttes de 1 mm³, en différents points de la membrane.

L'appareil d'électrophorèse est mis à nouveau sous tension pendant le temps nécessaire à la migration des ions, tout en s'assurant que le champ électrique n'a pas varié au niveau du "Millipore".

L'expérience terminée, les "zones" où se sont localisés les différentes espèces ioniques isolées sont mises en évidence sur la membrane (voir paragraphe 3 de ce chapitre). Afin de nous assurer que les déplacements mesurés étaient bien proportionnels au temps (fig. 6), nous avons effectué, pour chaque solution, plusieurs essais de durée variable.

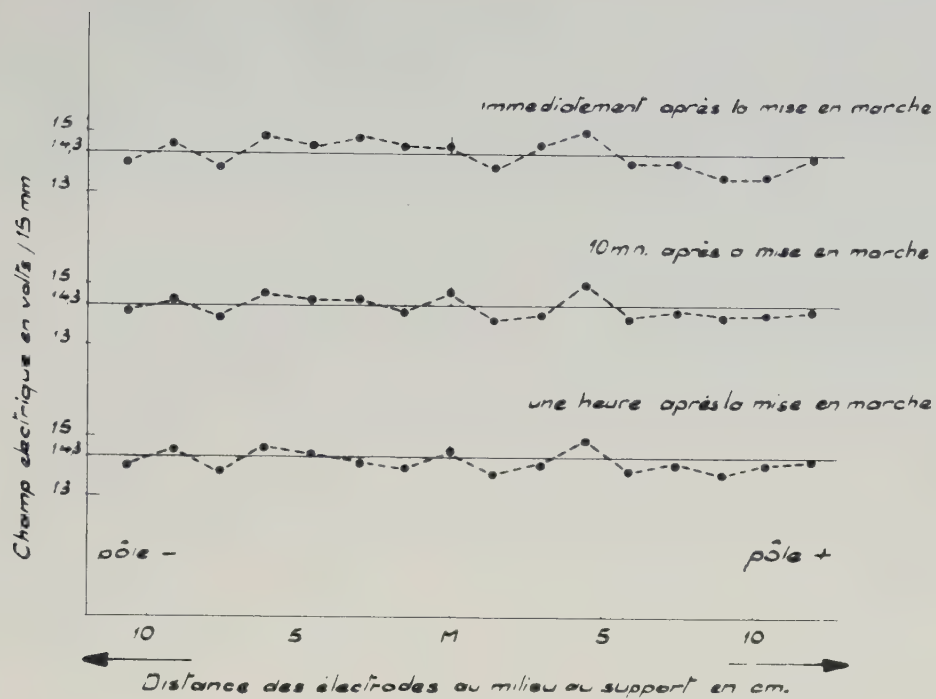


Fig. 5 - Variation du champ électrique dans une bande de "Millipore HAWP" imprégnée de HNO_3 6 M. Tension d'alimentation : 300 volts

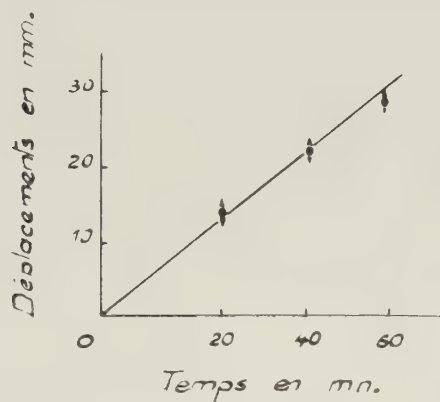


Fig. 6 - Déplacements de U^{VI} en fonction du temps.

Electrolyte : HNO_3 6 M. Support : membrane "Millipore HAWP". Tension d'alimentation : 300 volts.

3° - Détermination des mobilités électrophorétiques :

Les déplacements des zones d'ions observés sur l'électrophorégramme ne correspondent pas toujours aux déplacements dus à la seule action du champ électrique.

Le passage du courant dans la bande d'électrophorèse provoque, en effet, une évaporation de l'eau de l'électrolyte-support, due à l'échauffement par effet Joule. L'eau évaporée est continuellement remplacée par du liquide provenant des bacs à électrode ; il en résulte un "flux hydrodynamique" dont les effets viennent se superposer à ceux du champ électrique. On voit donc que la vitesse d'entraînement des ions par ce courant de liquide, peut être, soit positive, soit négative, selon la région de la bande où la solution étudiée a été déposée. Le déplacement électrophorétique des ions est, ainsi, fonction de leur position initiale.

De plus, il faut tenir compte du phénomène d'électroosmose [38, 39].

Le déplacement observé se décompose donc en trois termes :

$$d_{\text{obs}} = d_E + d_{\text{hydro}} + d_{\text{os}}$$

d_{obs} = déplacement observé,

d_E = déplacement sous l'effet du champ électrique,

d_{hydro} = déplacement dû à l'entraînement hydrodynamique,

d_{os} = déplacement dû à l'électroosmose (il est constant tout le long de la bande d'électrophorèse).

L'expérience donne la valeur $(d_E + d_{\text{os}}) = D$, déplacement électrophorétique corrigé du flux hydrodynamique, lorsque les positions origine et finale des ions étudiés sont symétriques par rapport au centre de la bande d'électrophorèse, les effets du courant hydrodynamique s'annulant dans ces conditions.

Lorsque cette condition de symétrie n'est pas remplie, la méthode graphique de DE WAEL [44] permet de déterminer, avec précision, le déplacement électrophorétique corrigé du flux hydrodynamique.

Considérons, sur le radioélectrophorégramme représenté Fig. 7, 1, la somme algébrique, $y = \overline{OA} + \overline{OB}$, correspondant à chaque ensemble de points A et B, les mesures absolues des vecteurs $\overrightarrow{OA}$ et $\overrightarrow{OB}$ étant respectivement égales aux distances de A et de B à l'axe médian MM'.

$$\overline{OB} = \overline{OA} + \overline{AB} = x + d_{\text{obs}}$$

et, par suite, : $y = 2x + d_{\text{obs}}$

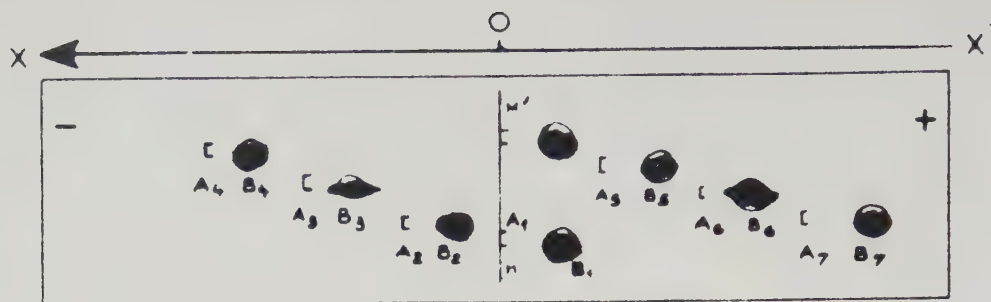
Si A et B sont symétriques par rapport à MM', $y = 0$ et $x = -\frac{d_{\text{obs}}}{2}$. En effet, nous avons vu précédemment que dans ces conditions, les effets du flux hydrodynamique s'annulaient et que d_{obs} s'exprimait par $D = (d_E + d_{\text{os}})$; on a donc, $x = -\frac{D}{2}$.

En supposant, pour tenir compte de la convention de signe adoptée, l'axe des x, XX', orienté dans le sens anode - cathode, la représentation graphique de la fonction $y = 2x + d_{\text{obs}}$, (voir Fig. 7, 2) permet donc d'obtenir, pour $y = 0$, une valeur algébrique x égale en valeur absolue au demi-déplacement électrophorétique corrigé du flux hydrodynamique, son signe correspondant à celui de la charge de l'ion.

La détermination du déplacement d'une molécule neutre ou peu dissociée (par ex. H_2O_2 en milieu acide) dans le champ électrique permet, ensuite, d'effectuer la correction d'électroosmose. On a en effet ;

$$d_{\text{obs}, \text{H}_2\text{O}_2} = d_{\text{hydro}} + d_{\text{os}}$$

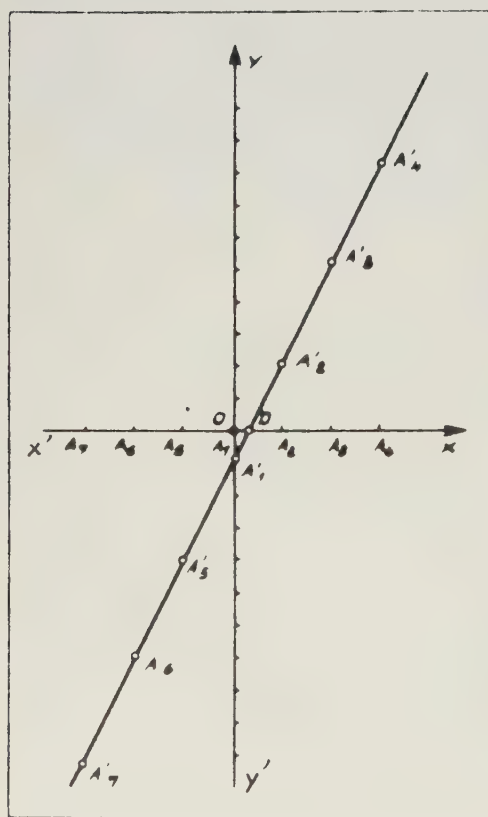
La méthode de DE WAEL donnant, dans ce cas ;



1. - Autoradiogramme d'un électrophorégramme de Pu^{IV} dans HNO_3 10M.

$A_1, A_2 \dots A_n$ = positions de départ des ions

$B_1, B_2 \dots B_n$ = positions des ions après l'électrophorèse



2. - Interprétation graphique de l'électrophorégramme :

abscisses : distances x en cm. des positions $A_1, A_2 \dots A_n$ à l'axe MM'

ordonnées : $y = 2x + \frac{A_n B_n}{n}$

Le déplacement des ions considérés, corrigé du flux hydrodynamique est :

$$D = - 2. \overline{OD}$$

Fig. 7. - Détermination du déplacement électrophorétique des ions corrigé du flux hydrodynamique selon la méthode graphique de DE WAEL [44]

$$D_{H_2O_2} = d_{os} ,$$

il en résulte que, sur les électrophorégrammes, le déplacement des ions
sous l'effet du champ électrique s'exprime par :

$$d_E = D - D_{H_2O_2}$$

En pratique, on détermine la migration de H_2O_2 dans les mêmes conditions expérimentales que celle des ions étudiés et les taches formées sont révélées par pulvérisation d'une solution d'iodure de potassium [43].

Les mobilités des zones d'ions isolés par électrophorèse exprimées en $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ sont alors calculées en appliquant la relation (5) :

$$u_z = \frac{d_E \times L}{t \times V}$$

(3) LOCALISATION ET CARACTERISATION DES ZONES SUR LES CHROMATOGRAMMES ET LES ELECTROPHOREGRAMMES

Nous venons de voir que par les deux méthodes précédentes on obtient respectivement des bandes de papier ou de membrane d'acétate de cellulose sur lesquelles il est nécessaire de localiser les éléments isolés. Ceci peut s'effectuer, soit par formation de composés colorés, soit en utilisant les propriétés nucléaires des isotopes radioactifs.

Etant donné les éléments que nous avons étudiés, c'est surtout cette dernière méthode qui a été utilisée. A cet effet, nous avons enregistré numériquement (en impulsions par mn) la radioactivité des chromatogrammes et des électrophorégrammes selon la méthode de FRANK [45], en utilisant un "radiochromatogramm scanner, Packard", fonctionnant en régime proportionnel alpha ou bêta. Lorsque la résolution était insuffisante ou l'activité trop faible, les bandes de papier ou de membrane d'acétate de cellulose étaient découpées et leur radioactivité mesurée à l'aide d'un compteur proportionnel sans fenêtre. D'autre part, nous avons caractérisé les radioisotopes en déterminant les énergies de leurs rayonnements alpha ou gamma. Nous avons utilisé dans ce but, une chambre à grille ou un scintillateur (I Na-Tl) associés à un analyseur d'impulsions.

L'autoradiographie sur émulsion photographique sensible (films Gevaert "Structurix D-10"), vient compléter ces données par une représentation exacte des zones radioactives.

Ces méthodes, excellentes pour localiser et caractériser les éléments radioactifs, n'apportent aucun renseignement sur leurs états d'oxydation et sont très laborieuses si l'activité spécifique des isotopes est faible (cas du thorium-232 et de l'uranium-238). Ces deux éléments ont donc généralement été "révélés" en utilisant leurs réactions colorées avec le thorin-I et la 8-hydroxyquinoléine ammoniacale. Une étude détaillée de divers réactifs susceptibles d'être utilisés pour révéler chimiquement Np et Pu sur les chromatogrammes ou les électrophorégrammes, et caractériser éventuellement leurs états d'oxydation par formation de composés colorés, sera exposée au Chapitre II.

(4) PREPARATION DES SOLUTIONS DES ELEMENTS ETUDIES

Nos expériences ont été effectuées sur des solutions chlorhydriques et nitriques.

Les solutions de thorium-IV et d'uranium-VI ont été préparées à partir de nitrate de thorium $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ et de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (produits "Merck", purs pour analyse). Pour obtenir des solutions chlorhydriques, les nitrates sont attaqués par HCl concentré et, après plusieurs évaporations et redissolutions dans HCl successives, le résidu de chlorures est repris par HCl de normalité convenable.

Les solutions chlorhydriques d'uranium-IV sont préparées en réduisant à chaud le nitrate d'uranyle par le chlorure stanneux. Lorsque la réduction est totale, UF_4 est précipité par addition de HF en excès. Après lavage, le fluorure est dissous dans HCl concentré en présence d'acide borique. L'hydroxyde $\text{U}(\text{OH})_4$ est ensuite précipité par un courant d'ammoniac, puis lavé et dissous dans l'acide chlorhydrique de titre convenable.

La concentration des solutions de thorium et d'uranium étaient environ 10^{-3}M .

Nos études sur le protactinium ont été faites avec l'isotope de masse 233 produit par irradiation du thorium-232 avec des neutrons. Le protactinium-233 est conservé en milieu fluorhydrique pour éviter son hydrolyse. Les solutions chlorhydriques ou nitriques sont obtenues par évaporation à sec de la solution mère, et dissolution du résidu dans l'acide choisi. Leur activité spécifique était environ $0,25 \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$.

L'obtention des solutions d'éléments transuraniens est plus délicate. Nous avons dû accomplir diverses purifications du neptunium et du plutonium par la méthode du "double cycle d'oxydo-réduction au fluorure de lanthane" [46]. Par ailleurs, lorsque nous avons entrepris ces recherches, en 1960, nous ne disposions pas d'américium. Nous avons donc isolé 100 μ Ci d'américium-241 à partir de plutonium-239 enrichi en ^{241}Pu par irradiation neutronique. L'américium a été séparé du plutonium sur une colonne de résine anionique DOWEX-1, en milieu HNO_3 10N, puis purifié selon la méthode de KEENAN [47]. Les solutions de curium ont été obtenues à partir de ^{242}Cm provenant des Etats Unis. Les activités spécifiques des solutions chlorhydriques et nitriques d'américium-241 et de curium-242 étaient voisines de $0,5 \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$.

La préparation des solutions de neptunium et de plutonium dans différents états d'oxydation fut compliquée du fait des faibles quantités de ^{239}Pu et de ^{237}Np dont nous disposions. Le tracé des spectres d'absorption des solutions, à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur "Graphi-spectral Jouan" [48], modifié pour l'utilisation de cuves de faible capacité, nous a permis de contrôler le degré de pureté des différents états de valence.

Le neptunium est réduit à l'état tétravalent par l'anhydride sulfureux en milieu sulfurique normal à 90°C. Np^{V} est obtenu par oxydation à chaud de Np^{IV} en milieu HNO_3 1N, les traces de Np^{VI} étant éliminées par addition d'eau oxygénée. Le neptunium et le plutonium sont oxydés à l'état hexavalent par ozonisation en milieu acide dilué (HNO_3 0,5N).

Le plutonium-III est préparé en réduisant Pu^{IV} ou Pu^{VI} par l'anhydride sulfureux ou l'hydrazine [49] en milieu HCl. Nous avons obtenu Pu^{IV} par réoxydation à chaud de Pu^{III} en milieu HNO_3 6N, pendant 5 mn.

Finalement une précipitation par le gaz ammoniac, suivie d'une redissolution dans l'acide convenable nous a permis d'obtenir les différentes solutions de neptunium et de plutonium utilisées dans nos recherches.

La concentration des solutions de neptunium était de 10^{-3} M environ, et celle des solutions de plutonium de $6 \text{ à } 7 \cdot 10^{-5}$ M.

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DES ÉTATS DE VALENCE DU NEPTUNIUM ET DU PLUTONIUM A L'AIDE DE RÉACTIONS COLORÉES

Au cours de nos recherches, nous avons été amenés à déterminer les états d'oxydation du neptunium et du plutonium sur les chromatogrammes et les électrophorégrammes. A notre connaissance, une seule tentative de ce genre avait été faite par KELLER [19] qui utilisa une méthode de coprécipitation de ces éléments après leur élution. Cette méthode est cependant contestable, des modifications du degré d'oxydation pouvant intervenir lors de cette élution. Pour éviter cet inconvénient, nous avons donc essayé de caractériser, in situ, ces états de valence à l'aide de réactions colorées spécifiques et sensibles.

Peu de données existaient, à ce sujet, dans la littérature ; seuls COWAN et FOREMAN [17], puis ENGLISH et FOREMAN [18] avaient révéélé chimiquement le plutonium par le ferrocyanure de potassium et le thorin-I sur des chromatogrammes. Nous avons donc étudié un certain nombre de réactifs indiqués dans le Tableau I, susceptibles de donner des réactions colorées avec le plutonium et le neptunium dans différents états d'oxydation.

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE :

Nos essais ont été réalisés par stilliréactions [50] sur papier Whatman N°1 lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau bidistillée pour éli-

TABLEAU I
LISTE DES REACTIFS ETUDIES

Réactif	Solvant	Concentration en % (p/v)	Réactif	Solvant	Concentration en % (p/v)
Acide violurique	Eau	0,1	Acide salicylique	Eau	0,2
Alizarine sulfonate de Na	Eau	0,1	Violet de pyrocatéchol	Eau	0,1
Alizarine sèche	Alcool	0,1	Acide 5-sulfosalicylique	Eau	0,2
Quinalizarine	Alcool	0,1	Jaune d'alizarine R	Alcool	0,2
I-Amino-4-hydroxy- anthraquinone	Alcool	0,1	(acide) Jaune d'alizarine R		
Aluminon (AN)	Eau	0,1	(sel sodique)	Eau	0,2
Chromazurol-S	Eau	0,1	Dipicrylamine	Eau	1
Murexide	Eau	0,1	Quercétine	Alcool	0,5
Noir ériochrome T	Eau	0,1	Morin	Alcool	0,1
Thorin-I (thoron, thoronol)*	Eau	0,2	Résorcinol	Alcool	1
Arsénazo-I (uranol)**	Eau	0,15	4,2-Pyridyl-azo- résorcinol (PAR)	Alcool	0,1
Rhodizonate de Na	Eau	0,1	1,2-Pyridyl-azo-naphtol (PAN)	Alcool	0,1
Acide chromotropique	Eau	5	α, α' -Dipyridyle	Alcool	0,5
Diphénylcarbazide***	Alcool	0,1	Ferrocyanure de K ^a	Eau	0,4
Diphénylcarbazone-S****	Alcool	0,1	Ferricyanure de K ^a	Eau	0,4
Hématoxyline	Alcool	0,1	H ₂ O ₂ acide ^b	H ₂ SO ₄ 2 M	
8-Hydroxyquinoléine (oxine)	Alcool 60°	0,5	H ₂ O ₂ alcaline ^b	HONa 2 M	
Acide d-l mandélique	Eau	15	Thiocyanate de NH ₄ ^a	Eau	1
Acide kojique	Eau	0,1			

a N'a pas été vaporisé de NH₃

b Réactifs préparés selon POLLARD et McOMIE [9] ; pas de vaporisation de NH₃

* Le thorin-I est purifié par cristallisation de 1 g du réactif dans 12 cm³ d'acide acétique dilué. Les cristaux sont lavés à l'acétone et séchés à 110°C, 15 mn

** L'arsénazo-I est purifié par addition lente d'une solution saturée du réactif commercial à un volume égal de HCl 12 M. Les cristaux formés sont lavés à l'acétonitrile, puis séchés 2 heures à 110°C

*** Le diphénylcarbazide doit être fraîchement cristallisé dans l'alcool [51]

**** La diphénylcarbazone-S de Eastman-Kodak est un mélange équimoléculaire de diphénylcarbazide et de diphénylcarbazone.

miner les traces de fer, magnésium et calcium qu'il contient habituellement. Les solutions de neptunium et de plutonium ont été déposées sous forme de gouttes de 5 mm^3 , le diamètre des taches ainsi obtenues étant constant et voisin de 10 mm.

Les réactifs étudiés ont été appliqués par pulvérisation, et l'estimation des colorations s'est faite par comparaison à une gamme étalon de couleurs établie à l'aide des crayons "Caran d'Ache, Prismalo". Nous l'avons réalisée en traçant, sur une feuille de papier, dans des cercles de 10 mm de diamètre, dix traits de crayon, la couleur étant ensuite étalée avec un pinceau propre légèrement humide. Chaque teinte est repérée d'après le numéro du crayon correspondant (voir Tableau II).

Les colorations obtenues en milieu acide ou ammoniacal furent examinées en lumière blanche puis à l'aide d'une lampe ultraviolette émettant dans la région spectrale de 3600 Å .

II - RESULTATS :

Les résultats positifs, indiqués Tableau III, correspondent à des réactions dont la "limite d'identification" définie selon FEIGL [52] est inférieure à 5 microgrammes par tache circulaire de 10 mm de diamètre. Elle est indiquée, pour chaque réaction, dans le Tableau IV. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que sa valeur dépend de la nature du papier [53].

L'examen de ces résultats montre qu'il est possible d'utiliser certaines réactions pour caractériser les états d'oxydation du neptunium et du plutonium :

1° - La plupart des colorations se développent en milieu alcalin à un pH où les hydroxydes métalliques tendent à apparaître, ce qui permet de suggérer la formation de laques colorées analogues à celle décrite par ATTACK [54] pour l'alizarine sulfonate de sodium et l'aluminium.

TABLEAU II
ECHELLE ETALON DE TEINTES

(Echelle établie à l'aide des crayons Caran d'Ache "Prismalo")

Couleurs	Numéros des teintes					
Verts	999 25	999 11	999 23	999 22	999 10	999 24
Bruns	999 26	999 29	999 12	999 13	999 30	
Neutres	999 14	999 15	999 1			
Bleus	999 2	999 3	999 16			
Violet	999 4	999 36	999 21			
Roses	999 18	999 19				
Rouges	999 20	999 8	999 17			
Oranges	999 28	999 7				
Jaunes	999 27	999 6	999 5			

2° - Cinq réactifs seulement donnent, en lumière ultraviolette des fluorescences qui se développent toutes en milieu ammoniacal : le chromazurol-S, l'arsénazo-I, le 4,2-pyridyl-azo-résorcinol, le violet de pyracatéchol pour les trois degrés d'oxydation de Np et de Pu envisagés ; l'acide kojique avec Pu^{VI} . Dans tous les autres cas, on observe, dans ces conditions, des taches sombres. Les fluorescences observées sont, d'ailleurs, faibles et il faut remarquer que, parmi les réactifs flavoniques étudiés (ces composés donnent souvent des réactions de fluorescence avec les cations ; par ex. le morin et la quercétine), seul, l'acide kojique donne une fluorescence avec le plutonium-VI. La 8-hydroxy-quinoléine ne donne pas d'oxinates de neptunium et de plutonium fluorescents ; ceci est en accord avec les résultats théoriques établis par STEVENS [55] à partir de la structure électronique de ces éléments. Selon cet auteur, les oxinates métalliques ne sont fluorescents que si les métaux présentent en solution un seul état de valence stable conduisant à la formation de cations dont la couche électronique externe est vide, à demi-remplie ou complète.

3° - Les colorations les plus spécifiques se développent en milieu acide :

L'alizarine s'avère être un excellent réactif du neptunium tétravalent. L'alizarine sulfonate de sodium permet également de caractériser Np^{IV} , mais ce réactif réagit, en outre, faiblement avec Pu^{IV} et Pu^{VI} . L'introduction du groupement sulfonique dans la molécule d'alizarine augmente sa solubilité dans l'eau et, par suite, la sensibilité de la réaction en milieu acide. L'alizarine sulfonate de sodium peut aussi servir à caractériser Pu^{IV} ou Pu^{VI} en présence de Pu^{III} , ce dernier donnant une réaction négative.

L'hématoxyline ne réagit pas avec Np^{IV} et Pu^{III} ; cette propriété peut être utilisée pour caractériser la valence IV du neptunium et la valence III du plutonium en associant la révélation chimique à la mesure de la radioactivité alpha de ces éléments.

L'arsenazo-I réagit seulement avec Np^{IV} , Pu^{IV} et Pu^{VI} . C'est, en général, un réactif très sensible de la valence IV ; il donne, en particulier, avec le plutonium tétravalent, un complexe étudié récemment par KLYGIN et PAVLOVA [56].

Le thorin-I qui possède aussi un groupement arsonique, a une structure analogue à celle de l'arsénazo-I. Il est, certes, moins sélectif mais il présente un maximum de sensibilité pour la valence IV.

Le diphénylcarbazine ne révèle que Np^{VI} et Pu^{VI} , réaction analogue à celle qu'il donne avec Cr^{VI} [57]. On admet maintenant que c'est la diphénylcarbazine résultant de l'oxydation du diphénylcarbazine qui produirait la coloration. Un mécanisme identique peut être envisagé avec les ions neptunyle et plutonyle, puisqu'ils réagissent, comme l'ion chromate, avec la diphénylcarbazine en milieu acide.

4° - L'examen du Tableau IV montre l'extrême sensibilité de certaines réactions. Dans le cas de l'isotope de masse 237 du neptunium dont la période est longue ($2,2 \cdot 10^6$ années), la révélation de l'état tétravalent par le thorin-I est aussi efficace que la mesure de la radioactivité alpha (Fig. 8). En général, les réactifs les plus sensibles sont les moins sélectifs : par exemple, le 4,2-pyridyl-azo-résorcinol (PAR) et le 1,2-pyridyl-azo-naphtol (PAN) réagissent avec la plupart des cations.

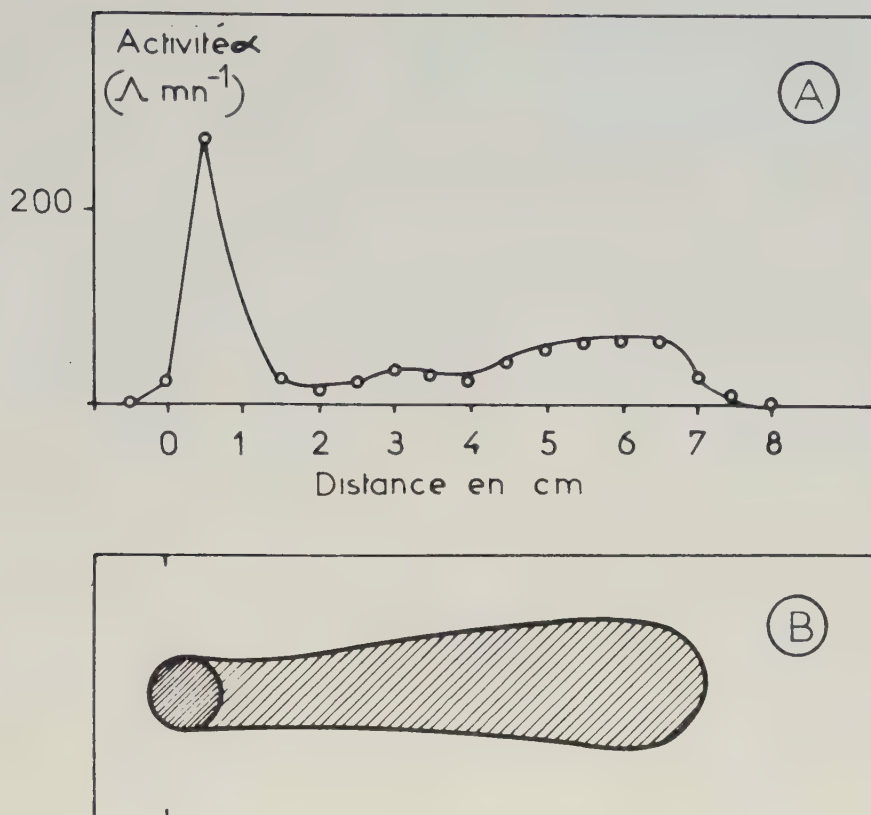


Fig. 8 - Révélation d'un chromatogramme de Np^{IV} par le thorin-I et mesure de la radioactivité alpha

A): Mesure de la radioactivité α à l'aide d'un compteur sans fenêtre (efficacité : 80 %)

B): Formation d'un composé coloré rouge avec le thorin-I

TABLEAU III
RESULTATS QUALITATIFS

Les numéros correspondent aux teintes de référence indiquées tableau II
(-) réaction négative F : fluorescence I : intense

Réactif	Conditions opératoires	Np ^{IV} couleur en -		Np ^V couleur en		Np ^{VI} couleur en		Pu ^{III} couleur en		Pu ^{IV} couleur en		Pu ^{VI} couleur en	
		lumière blanche	lumière U. V.	lumière blanche	lumière U. V.	lumière blanche	lumière U. V.	lumière blanche	lumière U. V.	lumière blanche	lumière U. V.	lumière blanche	lumière U. V.
Alizarine sulfonate de Na	seul vap. HNO_3 et exp. à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	999 31 I	999 36 I	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	999 21 I	999 36 I	999 21 I	999 36 I
Alizarine sèche ^b	seul vap. NH_3 et exp. à $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	999 21 I	999 36 I	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Quinalizarine	seul vap. NH_3	999 21 999 2	999 4 999 3	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
1-Amino-4-hydroxy anthraquinone ^a	vap. NH_3	999 4	999 16	999 4	999 16	999 4	999 16	999 4	999 16	999 4	999 16	999 4	999 16
Chromazurol-S	seul vap. NH_3	999 4 999 16	999 16 F	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Murexide	seul vap. NH_3	999 26 (-)	(-) (-)	999 26 (-)	(-) (-)	999 26 (-)	(-) (-)	999 26 (-)	(-) (-)	999 26 (-)	(-) (-)	999 26 (-)	(-) (-)
Thorin I	seul vap. NH_3	999 20 (-)	999 4 (-)	999 20 (-)	(-) (-)	(-) (-)	(-) (-)	999 20 (-)	999 4 (-)	999 20 (-)	999 4 (-)	999 20 (-)	999 4 (-)
Arsénazo-I	seul vap. NH_3	999 21 I	999 4 I	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	999 21 I	999 4 I	999 21 I	999 4 I
Acide chromotropique ^a	vap. NH_3	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	999 12	(-)	999 12	(-)	999 12	(-)
Diphénylcarbazide	seul vap. NH_3	(-)	(-)	(-)	(-)	999 21 999 16	999 36 999 16	(-)	(-)	(-)	(-)	999 21 999 21	999 36 999 36
Diphénylcarbazone	seul vap. NH_3	999 21 999 20	999 36 999 36	999 21 999 20	999 16 999 36	999 21 999 20	999 36 999 36	999 21 999 20	999 36 999 36	999 21 999 20	999 36 999 36	999 21 999 20	999 36 999 36
Aluminon ^c	seul pH 4,7	999 19 999 19	999 21 999 21	(-) 999 19	(-) 999 21	(-) 999 19	(-) 999 21	(-) 999 19	(-) 999 21	(-) 999 19	(-) 999 21	(-) 999 19	(-) 999 21
Hématoxiline	seul vap. NH_3	(-)	(-)	999 19 999 4	999 21 999 1	999 19 999 1	999 21 999 4	(-)	(-)	999 19 999 4	999 21 999 4	999 19 999 4	999 21 999 4
Ferrocyanure de K	seul	999 12	999 30	999 12	999 30	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	999 12 pâle	999 30
8-Hydroxyquinoléine ^a	vap. NH_3	999 26	999 13	999 26	999 13	999 26	999 13	999 26	999 13	999 26	999 13	999 26	999 13
Acide kojique ^a	vap. NH_3	(-)	999 36	(-)	999 36	(-)	999 36	(-)	999 36	(-)	999 36	(-)	999 2 F
Jaune d'alizarine R (acide) ^a	vap. NH_3	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19
Jaune d'alizarine R (sel sodique) ^a	vap. NH_3	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19	999 7	999 19
Quercétine ^a	vap. NH_3	999 26	999 4	999 26	999 4	999 26	999 4	999 26	999 4	999 26	999 4	999 26	999 4
Niorin	seul vap. NH_3	999 6 999 26	999 19 999 4	(-) 999 26	(-) 999 4	(-) 999 26	(-) 999 4	(-) 999 26	(-) 999 4	(-) 999 26	(-) 999 4	(-) 999 26	(-) 999 4
Résorcinol ^a	vap. NH_3	999 30	999 30	999 26 très pâle	(-)	999 26 très pâle	(-)	999 26 pâle	999 13 pâle	999 26 pâle	999 13 pâle	999 26 pâle	999 13
1,4-Pyridyl-azorésorcinol ^a	vap. NH_3	999 17 F	999 36 F	999 17 F	999 36 F	999 17 F	999 36 F	999 17 F	999 36 F	999 17 F	999 36 F	999 17 F	999 36 F
1,2-Pyridyl-azonaphtol ^a	vap. NH_3	999 20	999 36	999 20	999 36	999 20	999 36	999 20	999 36	999 20	999 36	999 20	999 36
Violet de pyranéthol ^a	vap. NH_3	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F	999 3 F

^a Seul réaction négative

^b Alizarine sèche réactions d'inhibition

Cette réaction peut être masquée par NaF ou H_2O_2 pour certains éléments. Le réactif inhibiteur est vaporisé sur le papier après y avoir déposé les éléments aux différents degrés d'oxydation étudiés. Le papier est alors séché et la réaction est effectuée normalement. (1) NaF (solution aqueuse saturée) masque Np^{IV}, Np^V, Np^{VI}, Pu^{III}, Pu^{IV}; (2) H_2O_2 (solution aqueuse à 30 %) masque Np^{IV}, Np^V, Np^{VI}, Pu^{III}, Pu^{IV}, Pu^{VI}.

^c Aluminon à pH 4,7. Après avoir déposé la solution de Np ou de Pu, la bande de papier est suspendue 5 mn dans une cuve en présence de NH_3 . On la retire et après quelques instants, on vaporise une solution tampon acétique pH 4,7 (200 cm³ H_2O bidistillée glacée 21,8 cm³ NH_4^+ , d = 0,88, 360 cm³ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), puis la solution d'aluminon.

TABLEAU IV
RESULTATS QUANTITATIFS

Elément	Lumière blanche		Lumière U. V. (3600 Å)	
	Limite ^a	Réactifs	Limite ^a	Réactifs
Np ^{IV}	3,90 µg	Hématoxyline	3,90 µg	Hématoxyline, alizarine sèche ^b , quinalizarine ^b , acide kojique
	2,16 µg	Alizarine sèche ^b , quinalizarine ^b , Ferrocyanure K ^b , aluminon ^b , diphénylcarbazine	2,16 µg	Ferrocyanure K ^b , aluminon ^b , diphénylcarbazine, jaune d'alizarine (forme sodique)
	0,88 µg	Murexide ^b , jaune d'alizarine R (forme sodique), 8-OH-quinoléine, quercétine	0,88 µg	Alizarine sulfonate de sodium ^b , thorin ^b , 8-OH-quinoléine
	0,43 µg	1-amino-4-OH-anthraquinone, morin ^b , morin, arsenazo ^b , alizarine sulfonate de sodium ^b , thorin ^b , alizarine sulfonate de sodium	0,43 µg	1-amino-4-OH-anthraquinone, diphénylcarbazine, quercétine, morin ^b , morin, résorcinol, arsenazo ^b , alizarine sulfonate de sodium
	0,20 µg	Alizarine sèche, quinalizarine, diphénylcarbazine, chromazurol-S ^b , arsenazo	0,20 µg	Alizarine sèche, quinalizarine, chromazurol S ^b , arsénazo
	0,09 µg	Chromazurol-S, violet de pyrocatéchol, résorcinol 1-2-pyridyl-azo-naphtol, jaune d'alizarine R (forme acide)	0,09 µg	Chromazurol-S, violet de pyrocatéchol, 1-2-pyridyl-azo-naphtol, jaune d'alizarine R (forme acide)
	0,05 µg	Diphénylcarbazine ^b , 4-2 pyridyl-azo-résorcinol	0,05 µg	Diphénylcarbazine ^b , 4-2-pyridyl-azo-résorcinol
Np ^V	4,30 µg	Ferrocyanure K ^b	4,30 µg	Ferrocyanure K ^b
	2 µg	Murexide ^b , thorin ^b , 8-OH-quinoléine, résorcinol	2 µg	Thorin ^b , diphénylcarbazine, hématoxyline ^b , 8-OH-quinoléine, acide kojique
	0,33 µg	Alizarine sulfonate de sodium, quinalizarine, jaune d'alizarine R (forme sodique), violet de pyrocatéchol	0,33 µg	Alizarine sulfonate de sodium, alizarine sèche, quinalizarine, jaune d'alizarine R (forme sodique), violet de pyrocatéchol
	0,18 µg	Alizarine sèche, 1-amino-4-OH-anthraquinone, arsénazo, diphénylcarbazine, hématoxyline ^b , jaune d'alizarine R (forme acide), quercétine, morin	0,18 µg	1-Amino-4-OH-anthraquinone, arsénazo, hématoxyline, jaune d'alizarine R (forme acide), quercétine, 1-2-pyridyl-azo-naphtol
	0,09 µg	Chromazurol-S, diphénylcarbazine, hématoxyline, 1,2-pyridyl-azo-naphtol	0,09 µg	Chromazurol-S, diphénylcarbazine, morin
	0,05 µg	Diphénylcarbazine ^b , 4,2-pyridyl-azo-résorcinol	0,05 µg	Diphénylcarbazine ^b , 4,2-pyridyl-azo-résorcinol

TABLEAU IV (Suite)

Elément	Lumière blanche		Lumière U. V. (3600 Å)	
	Limite ^a	Réactifs	Limite ^a	Réactifs
Np ^{VI}	1,80 µg	Murexide ^b , 8-OH-quinoléine, résorcinol	1,80 µg	8-OH-quinoléine, acide kojique, hématoxyline ^b , diphénylcarbazine ^b
	0,45 µg	Alizarine sulfonate de sodium, quinalizarine, diphénylcarbazine ^b , jaune d'alizarine R (forme sodique)	0,45 µg	Alizarine sulfonate de sodium, alizarine sèche, quinalizarine, diphénylcarbazine, jaune d'alizarine R (forme sodique)
	0,20 µg	Alizarine sèche, diphénylcarbazine, hématoxyline ^b , jaune d'alizarine R (forme acide), quercétine	0,20 µg	Hématoxyline, jaune d'alizarine R (forme acide), quercétine, 1,2-pyridyl-azo-naphtol
	0,07 µg	1-Amino-4-OH-anthraquinone, chromazurol-S, arsénazo, diphénylcarbazine, morin, 1,2-pyridyl-azo-naphtol, violet de pyrocatechol, hématoxyline	0,07 µg	1-Amino-4-OH-anthraquinone, chromazurol-S, arsénazo, diphénylcarbazine, morin, violet de pyrocatechol
	0,05 µg	Diphénylcarbazine ^b , 4-2-pyridyl-azo-résorcinol	0,05 µg	Diphénylcarbazine ^b , 4-2-pyridyl-azo-résorcinol
Pu ^{III}	3,50 µg	Murexide ^b , thorin ^b , acide chromotrope, hématoxyline, jaune d'alizarine R (forme sodique), résorcinol	3,50 µg	Hématoxyline, acide kojique, résorcinol, jaune d'alizarine R (forme sodique) diphénylcarbazine, thorin ^b
	0,70 µg	8-OH-quinoléine	0,70 µg	8-OH-quinoléine
	0,25 µg	Alizarine sèche, quinalizarine, arsénazo, diphénylcarbazine ^b , violet de pyrocatechol	0,25 µg	Alizarine sèche, quinalizarine, arsénazo, diphénylcarbazine ^b , jaune d'alizarine R (forme acide), violet de pyrocatechol
	0,16 µg	Alizarine sulfonate de sodium, chromazurol-S, diphénylcarbazine, jaune d'alizarine R (forme acide), quercétine, morin	0,16 µg	Alizarine sulfonate de sodium, chromazurol-S, quercétine, morin
	0,11 µg	1-Amino-4-OH-anthraquinone, 1,2-pyridyl-azo-naphtol, diphénylcarbazine	0,11 µg	1-Amino-4-OH-anthraquinone, 1,2-pyridyl-azo-naphtol, diphénylcarbazine
	0,08 µg	4-2-Pyridyl-azo-résorcinol	0,08 µg	4-2-Pyridyl-azo-résorcinol

TABLEAU IV (fin)

Elément	Lumière blanche		Lumière U. V. (3600 Å)	
	Limite ^a	Réactifs	Limite ^a	Réactifs
Pu ^{IV}	2,40 µg	Alizarine sulfonate Na ^b , quinalizarine, murexide ^b , acide chromotrope, diphénylcarbazine, diphénylcarbazon ^b , diphénylcarbazon, hématoxyline ^b , 8-OH-quinoléine, morin, résorcinol, arsénazo ^b	2,40 µg	Alizarine sulfonate Na ^b , quinalizarine, 1-amino-4-OH-anthraquinone, diphénylcarbazine, diphénylcarbazon ^b , diphénylcarbazon, hématoxyline ^b , 8-OH-quinoléine, morin, résorcinol, arsénazo ^b , acide kojique
	0,55 µg	1-Amino-4-OH-anthraquinone, thorin ^b , arsénazo, hématoxyline, jaune d'alizarine R (forme sodique), alizarine sulfonate Na	0,55 µg	Arsénazo, hématoxyline, jaune d'alizarine R (forme acide), jaune d'alizarine R (forme sodique), alizarine sulfonate Na
	0,24 µg	Quercétine	0,24 µg	Thorin ^b , quercétine
	0,12 µg	Alizarine sèche, chromazurol-S, jaune d'alizarine R (forme acide), 4,2-pyridyl-azo-résorcinol, violet de pyrocatechol	0,12 µg	Alizarine sèche, chromazurol-S, 4,2-pyridyl-azo-résorcinol, violet de pyrocatechol
	0,09 µg	1,2-pyridyl-azo-naphtol	0,09 µg	1,2-pyridyl-azo-naphtol
Pu ^{VI}	4,80 µg	Alizarine sulfonate Na ^b , quinalizarine, murexide ^b , thorin ^b , ferrocyanure K ^b , résorcinol	4,80 µg	Alizarine sulfonate Na ^b , thorin ^b , quinalizarine, ferrocyanure K ^b , résorcinol
	1,60 µg	Arsénazo ^b , jaune d'alizarine R (forme sodique), acide chromotrope	1,60 µg	Arsénazo ^b , jaune d'alizarine R (forme sodique)
	0,95 µg	8-OH-quinoléine	0,95 µg	8-OH-quinoléine, acide kojique, diphénylcarbazine ^b
	0,55 µg	Alizarine sèche, arsénazo, diphénylcarbazine ^b , hématoxyline ^b , jaune d'alizarine R (forme acide), quercétine, morin	0,55 µg	Alizarine sèche, 1-amino-4-OH-anthraquinone, arsénazo, quercétine, hématoxyline ^b , jaune d'alizarine R (forme acide)
	0,24 µg	Diphénylcarbazon ^b , diphénylcarbazon	0,24 µg	Diphénylcarbazon ^b , diphénylcarbazon
	0,16 µg	1-Amino-4-OH-anthraquinone, chromazurol-S, diphénylcarbazine, hématoxyline, 4,2-pyridyl-azo-résorcinol, 1,2-pyridyl-azo-naphtol	0,16 µg	Chromazurol-S, diphénylcarbazine, morin, hématoxyline, 4,2-pyridyl-azo-résorcinol, 1,2-pyridyl-azo-naphtol
	0,11 µg	Violet de pyrocatechol	0,11 µg	Violet de pyrocatechol

^a Limite d'identification : poids d'élément par tache de 10 mm de diamètre.^b Réactif utilisé seul, sans pulvérisation d'ammoniaque

CHAPITRE III

COMPORTEMENT EN CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DES ÉLÉMENTS CIS- ET TRANS-URANIENS DU THORIUM AU CURIUM

Nous allons maintenant exposer les résultats que nous avons obtenus par chromatographie sur papier. Nous examinerons, en premier lieu, la composition des mélanges alcool-eau-acide chlorhydrique ou nitrique utilisés pour développer les chromatogrammes, puis nous aborderons l'étude du comportement chromatographique des éléments de la septième période en fonction de la concentration en acide et de la polarité de l'éluant. Enfin, chaque fois qu'il aura été établi que la migration de ces éléments est liée à leur complexation par les ions chlorures ou nitrates, nous vérifierons qu'il existe une relation linéaire $R_M = f(\log [A^-])$ permettant de définir les espèces complexes et d'établir entre elles des analogies de composition (voir Chapitre I).

I - ETUDE DE LA COMPOSITION DES ELUANTS UTILISES POUR LE DEVELOPPEMENT DES CHROMATOGRAMMES :

Notre but étant tout d'abord de compléter les déterminations systématiques de R_f effectuées par LEDERER [22] et GUEDES DE CARVALHO [23], à l'aide de mélanges (1:1) n-butanol + HCl, nous avons préparé pour développer les chromatogrammes, des éluants, en mélangeant, à parts

égales, des alcools et des solutions aqueuses de HCl ou de HNO_3 plus ou moins concentrées.

En plus du n-butanol, nous avons utilisé le méthanol et l'éthanol, solvants généralement très employés en chromatographie sur papier. Les polarités de ces trois alcools sont nettement différentes, comme l'indiquent les valeurs des constantes diélectriques :

Alcools (Produits Merck)	Constantes diélectriques mesurées à 20°C
n-butanol	18, 25
éthanol	25, 50
méthanol	33, 75

Le n-butanol n'étant pas miscible aux solutions aqueuses de HCl et de HNO_3 de titre inférieur à 4,5 N, on l'agite, jusqu'à saturation, avec les solutions acides. Les phases organiques ainsi obtenues, à l'équilibre, sont utilisées pour développer les chromatogrammes ; leurs concentrations molaires en HCl ou en HNO_3 sont indiquées dans le Tableau V.

Comme on peut le constater, Fig. 9 ; l'hydratation des éluants est fonction du titre des solutions aqueuses d'acide utilisées pour les préparer : elle décroît linéairement, en fonction de l'acidité, si l'alcool et la solution de HCl ou de HNO_3 sont entièrement miscibles, tandis qu'elle augmente de façon continue et non linéaire dans le cas des éluants préparés par mélange, à parts égales, de n-butanol et de solutions aqueuses chlorhydriques ou nitriques de titre croissant entre 0 et 4,5 N.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Nous avons groupé dans les Tableaux VI à XI les valeurs de R_f des éléments étudiés. L'examen de ces tables et celui des figures 10 et 11 mon-

TABLEAU V

Concentrations en acide des phases organiques

à l'équilibre des mélanges hétérogènes (1 : 1) n-butanol

+ solutions aqueuses de HCl ou de HNO₃

Normalité des solutions aqueuses de HCl ou de HNO ₃	Molarité HCl ^a de la phase butylique à l'équilibre	Molarité HNO ₃ ^a de la phase butylique à l'équilibre
0,5	—	0,16
1,0	0,24	0,35
2,0	0,64	0,81
3,0	1,14	1,37
3,5	—	1,58
4,0	1,86	1,95

a - Valeurs déterminées par acidimétrie (titrage par KOH alcoolique).

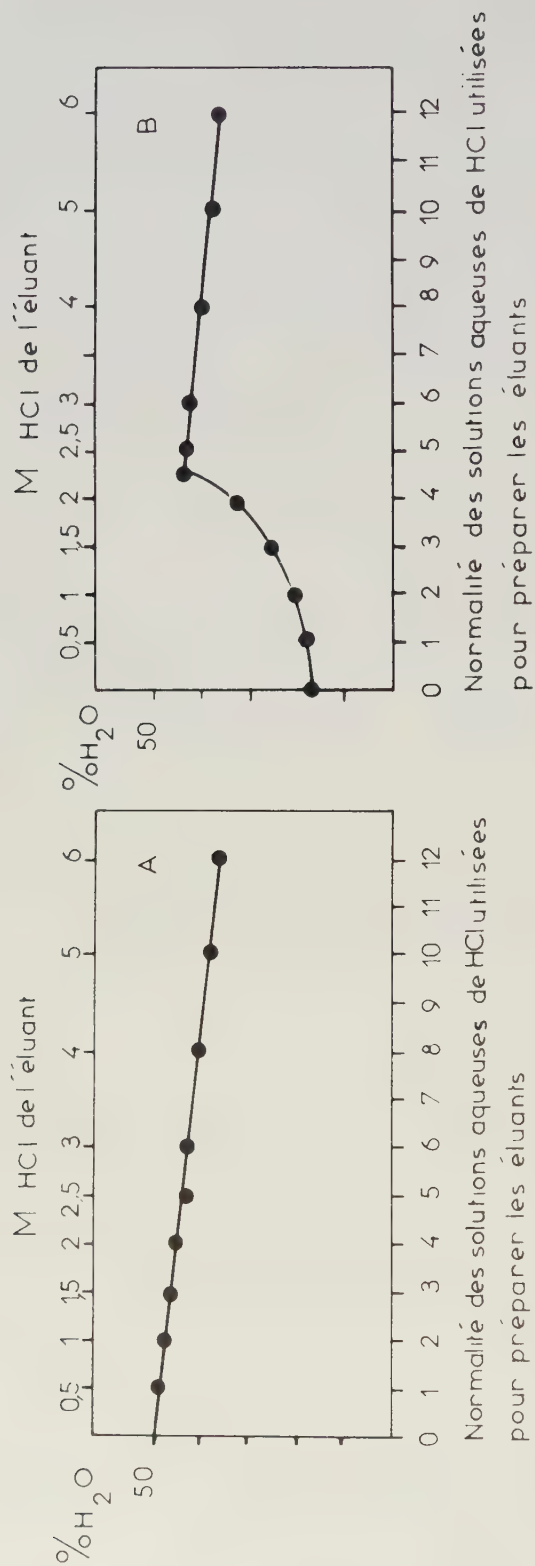


Fig. 9 - Variation de l'hydratation des éluants chlorhydriques en fonction du titre des solutions aqueuses de HCl* ayant servi à leur préparation.

A) : mélanges (1 : 1) méthanol ou éthanol + HCl

B) : mélanges (1 : 1) n-butanol + HCl

* Les résultats sont sensiblement identiques, dans le cas de solutions nitriques.

tre qu'il est possible d'utiliser la chromatographie sur papier pour résoudre certains problèmes analytiques ou radiochimiques concernant la séparation de ces éléments ou la caractérisation de leurs états d'oxydation.

Nous en reparlerons ultérieurement au Chapitre V.

On remarquera surtout que les comportements chromatographiques de Th^{IV} , U^{IV} , U^{VI} , Am^{III} et Cm^{III} ne donnent pas lieu à des remarques particulières ; aussi n'exposerons-nous, ici en détail, que le cas des éléments dont les migrations se sont avérées compliquées à cause de l'existence de plusieurs espèces à l'équilibre dans les solutions étudiées, de phénomènes d'oxydo-réduction de dismutation ou d'adsorption qui interviennent au cours du développement des chromatogrammes.

A) Remarques sur les résultats :

1° - Protactinium-V : Sur les chromatogrammes développés par des éluants nitriques, il est étalé, de $R_f = 0$ jusqu'au front du liquide, en longues traînées rendant impossible toute détermination de R_f . Les résultats sont plus satisfaisants en milieu chlorhydrique : la localisation du protactinium est moins diffuse et, bien qu'il y ait généralement formation de comètes, des valeurs de R_f ont pu être déterminées. La Fig. 12 illustre les résultats obtenus dans le cas d'élutions par les mélanges (1:1) n-butanol + HCl : la migration du protactinium ne devient notable que si la concentration en HCl de l'éluant est supérieure à 2,5 M ; pour $[\text{HCl}] = 6 \text{ M}$, la quasi-totalité du protactinium se localise en une zone bien définie à $R_f = 0,80$.

2° - Neptunium-IV : L'utilisation de solutions de neptunium tétravalent additionnées de traces d'hydrazine a permis d'éviter la réoxydation du neptunium aux valences supérieures, lors du développement des chromatogrammes. Dans ces conditions, en effet, les taches de neptunium ob-

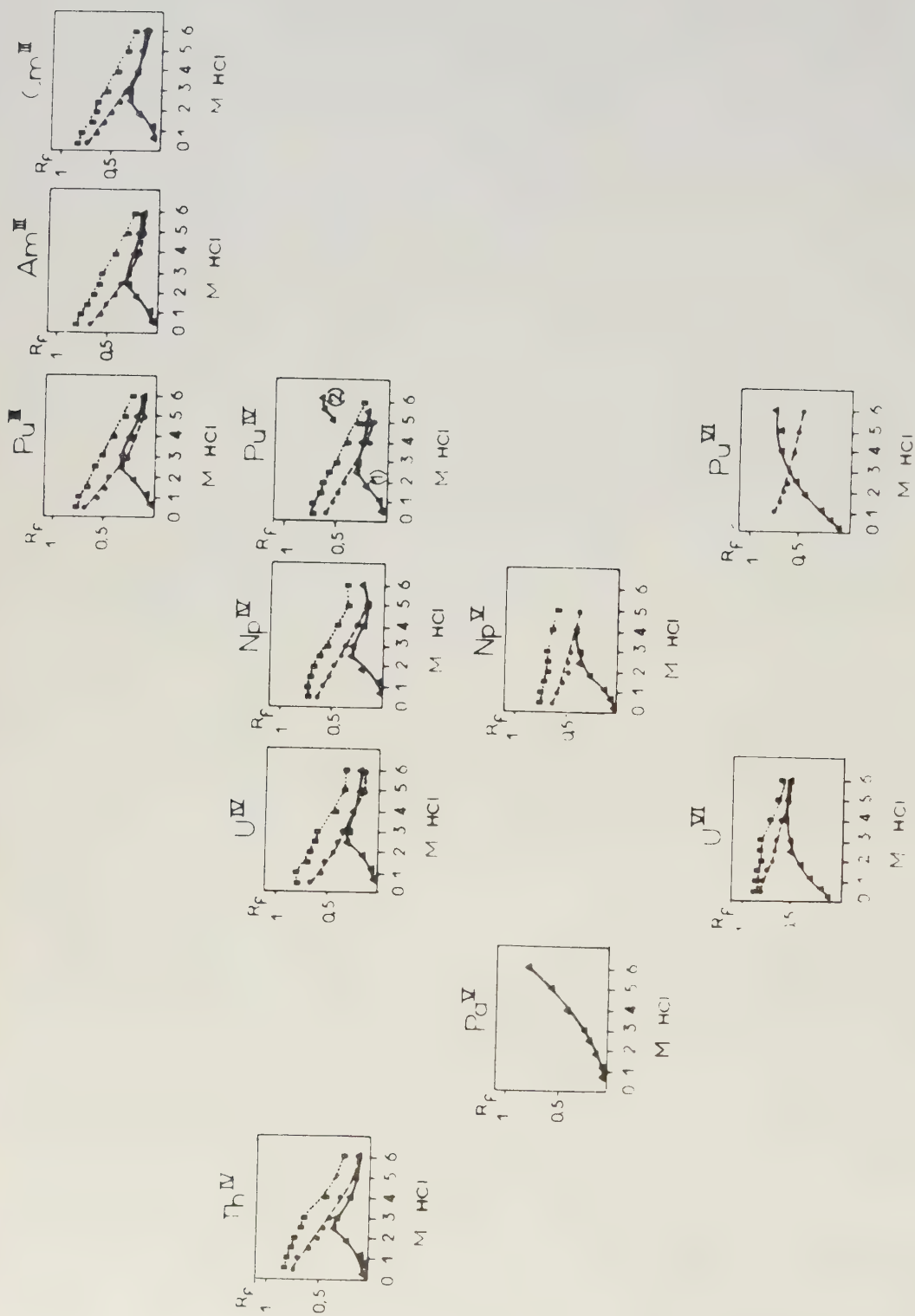


Fig. 10 - Variation du R_f des éléments de $Z = 90$ à $Z = 96$ en fonction de la molarité en HCl d'éluants préparés par mélange à parts égales d'alcools et de solutions aqueuses de HCl

■····■ méthanol ; ●---● éthanol ; ▲—▲ n-butanol



n-butanol

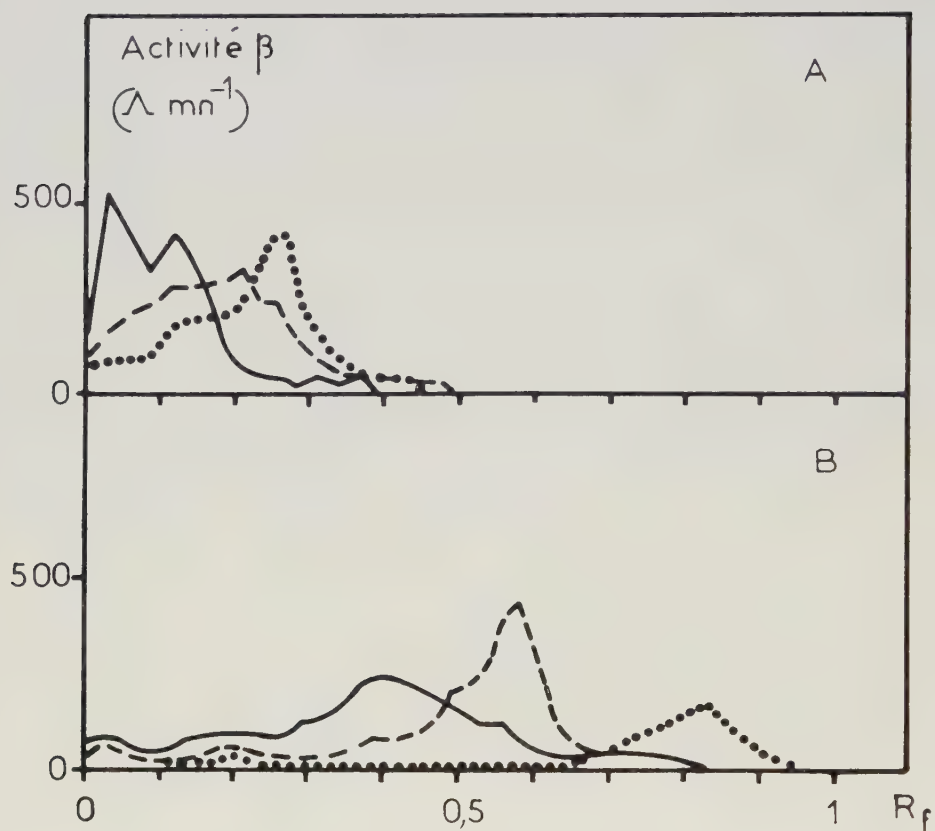


Fig. 12- Comportement chromatographique de ^{233}Pa pentavalent:

élution par des mélanges (1 : 1) n-butanol + HCl

Molarité HCl de l'éluant : A): — 2 M ; - - 2,5 M ; 3 M

B): — 4 M ; - - 5 M ; 6 M

tenues après élution donnent une réaction positive avec l'alizarine (voir chapitre II). Par ailleurs, des séries de chromatogrammes développés en présence d'anhydride sulfureux, afin de stabiliser la valence IV de Np ont conduit à des résultats identiques.

3° - Neptunium-V : Le comportement chromatographique du neptunium-V est plus complexe. Il semble qu'aux molarités HCl ou HNO₃ supérieures à 2, 5, le neptunium pentavalent soit partiellement dismuté. En comparant les comportements chromatographiques de Np^{IV} et de Np^V, dans les mêmes conditions expérimentales (voir Fig. 13, 14 et 15), tout semble se passer comme si le neptunium-V était en partie réduit à l'état tétravalent au cours du développement des chromatogrammes. Cette réduction est, d'ailleurs, sensiblement totale aux concentrations en acide supérieures à 4-5 M : il se forme une seule tache de neptunium dont le R_f et la réaction positive qu'elle donne avec l'alizarine indiquent qu'il s'agit de neptunium tétravalent. L'action réductrice de la cellulose en milieu acide [7] et la formation de composés oxygénés de l'azote provenant de la dégradation de HNO₃ en présence d'alcools pourraient également intervenir, en plus de la dismutation du neptunium-V.

4° - Neptunium-VI : Il est complètement réduit à l'état tétravalent sur les chromatogrammes à toutes les acidités étudiées. Toutefois, en opérant dans certaines conditions expérimentales (développement des chromatogrammes dans une atmosphère constituée d'un mélange d'oxygène et d'ozone), nous avons pu mettre en évidence le comportement chromatographique du neptunium-VI lors de son élution par des mélanges (1:1) n-butanol + HCl (Fig. 16). Le neptunium hexavalent est élué sous forme d'une bande étroite à R_f = 0,68, si la concentration en HCl de l'éluant est suffisante ([HCl] = 6 M).

En solution nitrique assez concentrée, la stabilité de Np^{VI} augmente.

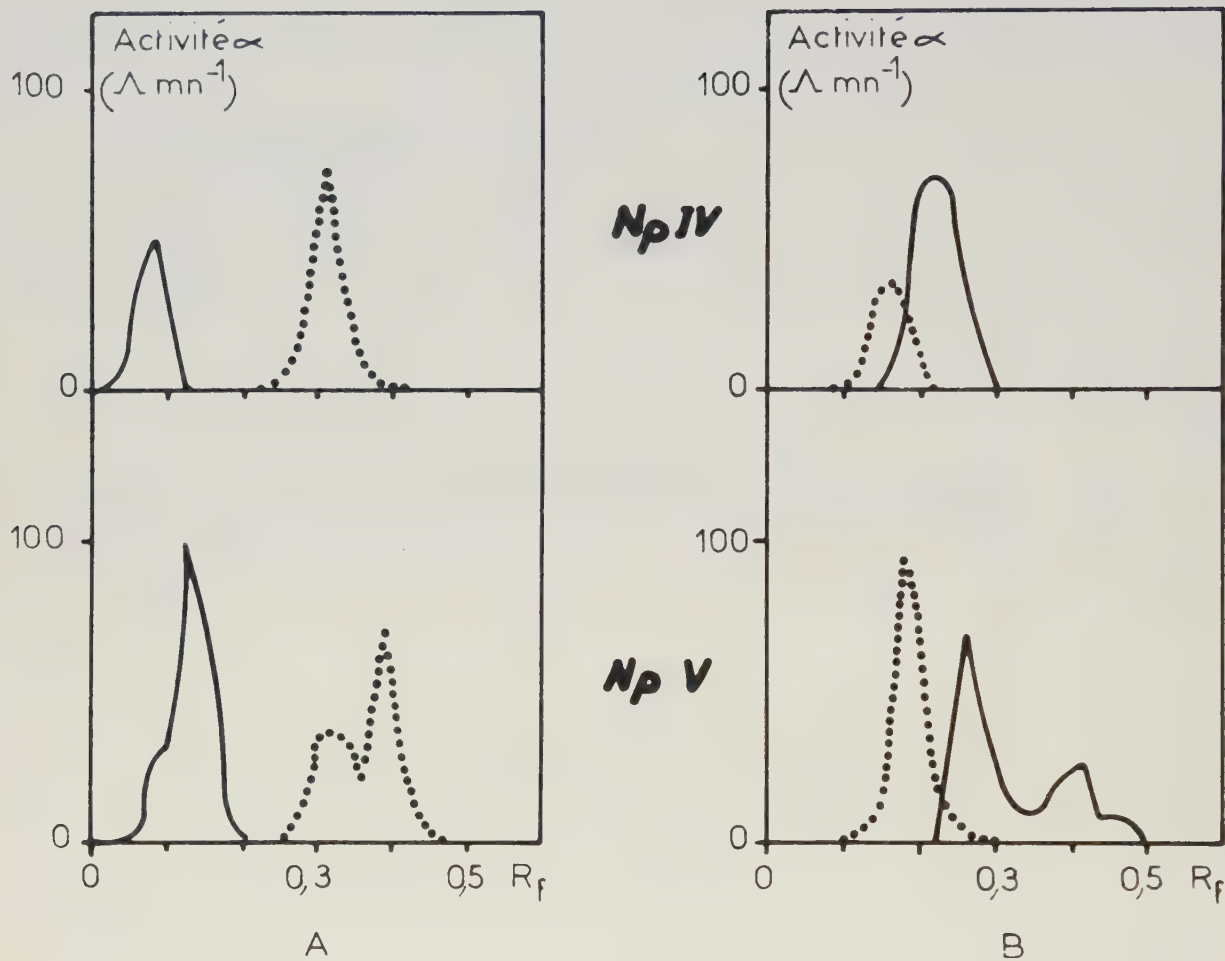


Fig. 13 - Comparaison des comportements chromatographiques de Np^{IV} et de Np^{V} : élution par des mélanges

(1 : 1) n-butanol + HCl

Molarité HCl de l'éluant : A): — 1,14 M ; 2,5 M

B): — 4 M ; 5 M

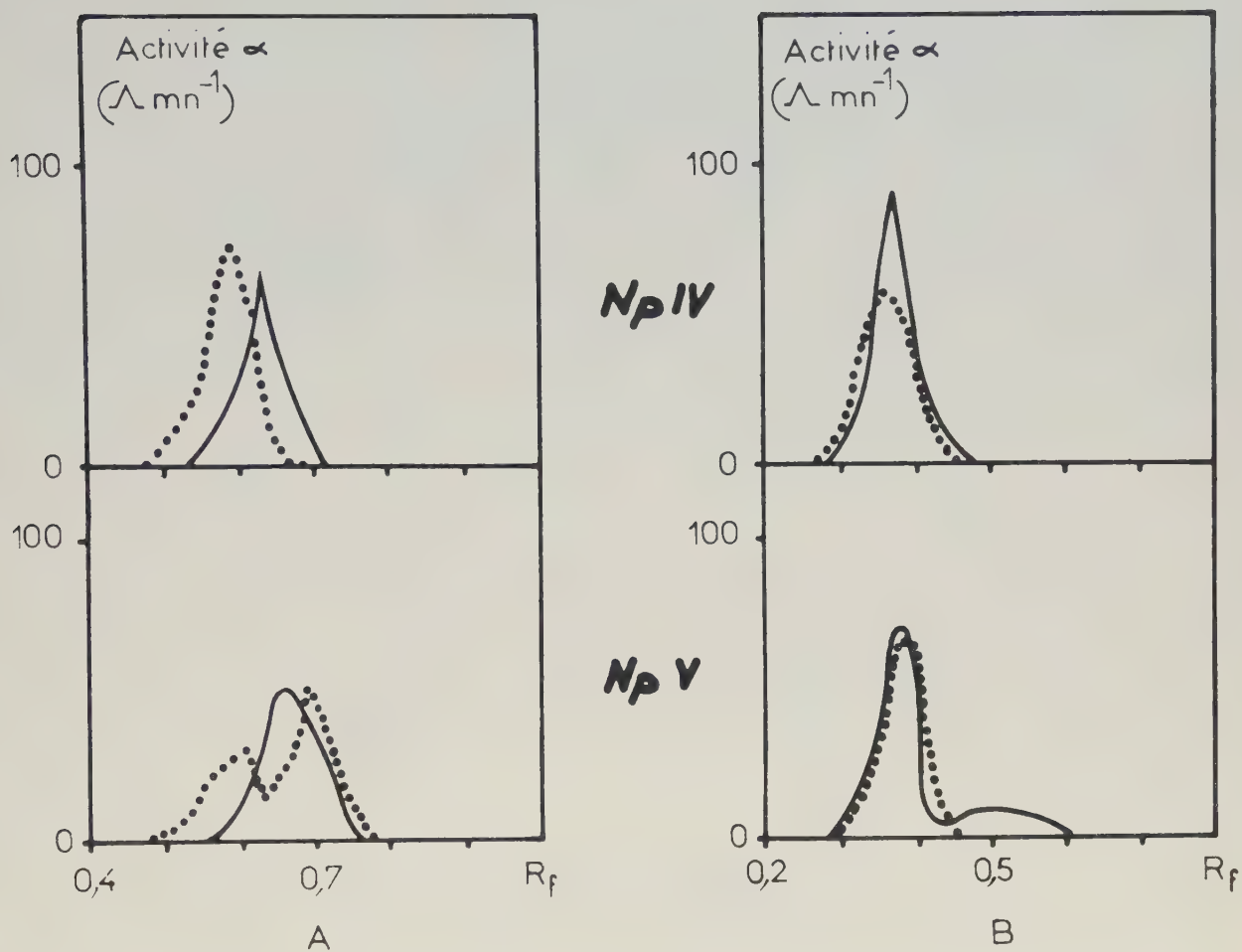


Fig. 14 - Comparaison des comportements chromatographiques de Np^{IV} et de Np^{V} : élution par des mélanges (1 : 1) méthanol + HCl.

Molarité HCl de l'éluant : A): — 2,5 M ; 3 M

B): — 5 M ; 6 M

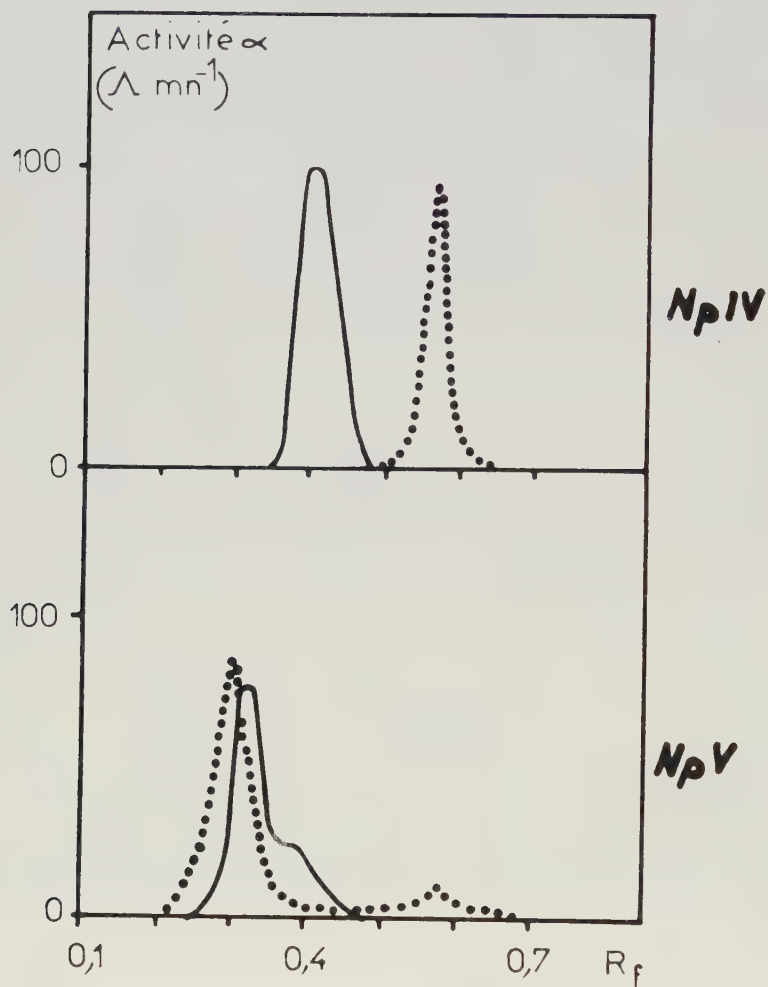


Fig. 15 - Comparaison des comportements chromatographiques de Np^{IV} et de Np^{V} : élution par des mélanges (1 : 1) n-butanol + HNO_3
Molarité HNO_3 de l'éluant : — 2,5 M ; 4 M

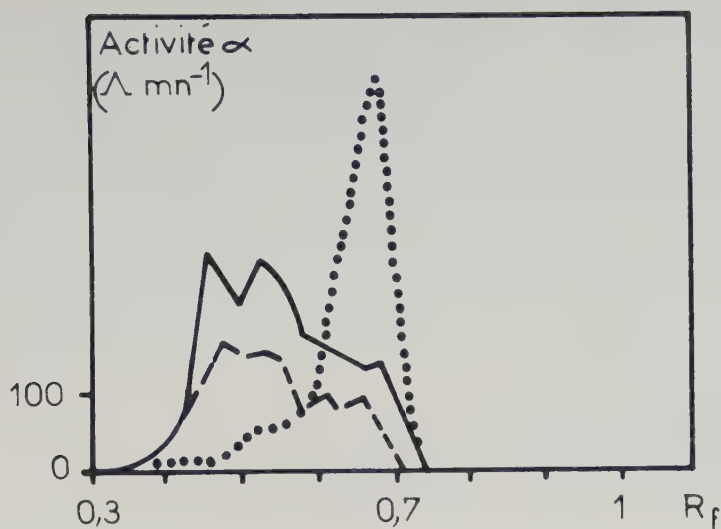


Fig. 16 - Comportement chromatographique de Np^{VI} : élution par des mélanges (1 : 1) n-butanol + HCl en atmosphère d'oxygène ozonisé.
Molarité HCl de l'éluant : — 4 M ; -- 5 M ; 6 M

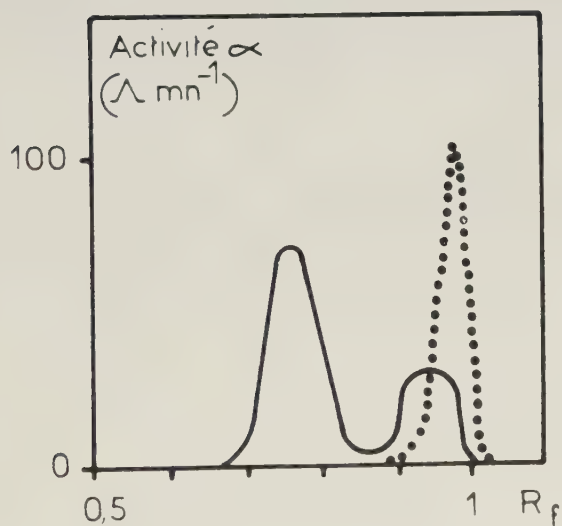


Fig. 17 - Le neptunium VI est réduit partiellement à la valence IV lors de son élution par (1 : 1) n-butanol + HNO_3 12 N ($[\text{HNO}_3]$ de l'éluant = 6 M).
— Solution de Np^{VI} ; solution de Np^{IV}

Toutefois, nous avons constaté qu'il était partiellement réduit à l'état tétravalent sur les chromatogrammes (Fig. 17) : il semble donc que la cellulose et les mélanges d'acide nitrique et d'alcools réduisent le neptunium-VI.

5° - Plutonium-III : En milieu chlorhydrique la stabilité de Pu^{III} est suffisante pour qu'aucune modification de sa valence n'intervienne en cours d'élution. Nous avons constaté, en effet, qu'avec les mélanges d'alcools et de HCl utilisés pour éluer Pu^{III} , la migration du plutonium s'effectuait sous forme d'une zone étroite dont la réaction négative avec l'hématoxyline permettait de conclure que cet élément conservait la valence III (voir Chapitre II).

Une série de chromatogrammes développés en présence d'anhydride sulfureux, afin d'éviter toute réoxydation éventuelle du plutonium-III à un degré d'oxydation supérieur a permis de confirmer les résultats précédents, obtenus dans les conditions opératoires ordinaires.

6° - Plutonium-IV : Son élution par les éluants chlorhydriques de molarité HCl comprise entre 5 et 6 provoque, sur les chromatogrammes, un étalement du plutonium en comètes. (Fig. 18). A ce comportement chromatographique du plutonium tétravalent, correspondent des variations importantes du spectre d'absorption des solutions chlorhydriques de cet élément. En effet, le "pic" à 470 m μ , caractéristique de l'ion Pu^{4+} [58] disparaît progressivement lorsque la molarité HCl des solutions varie de 5 à 6 (Fig. 19). Ces diverses observations permettent de conclure que, dans ces limites de concentrations chlorhydriques, le plutonium tétravalent est élué sous forme d'un mélange d'ions Pu^{4+} hydratés et de chlorocomplexes. Pour [HCl] = 6 M, il est remarquable que la disparition de la raie d'absorption spectrophotométrique à 470 m μ corresponde à une localisation du plutonium en une zone fine, à $R_f = 0,76$ sur les chromatogrammes développés par l'é-

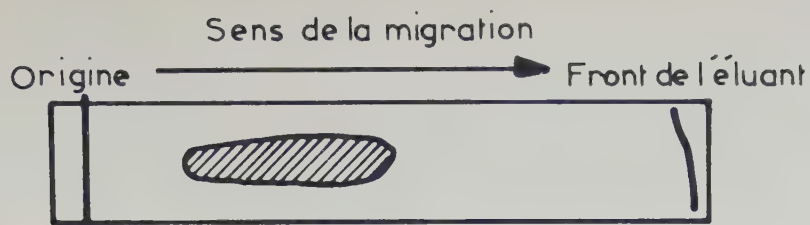


Fig. 18 - Autoradiochromatogramme de Pu^{IV}
 Eluant : (1 : 1) n-butanol + HCl 12 N ($[\text{HCl}] = 6 \text{ M}$)
 Pu^{IV} : 0,33 μg

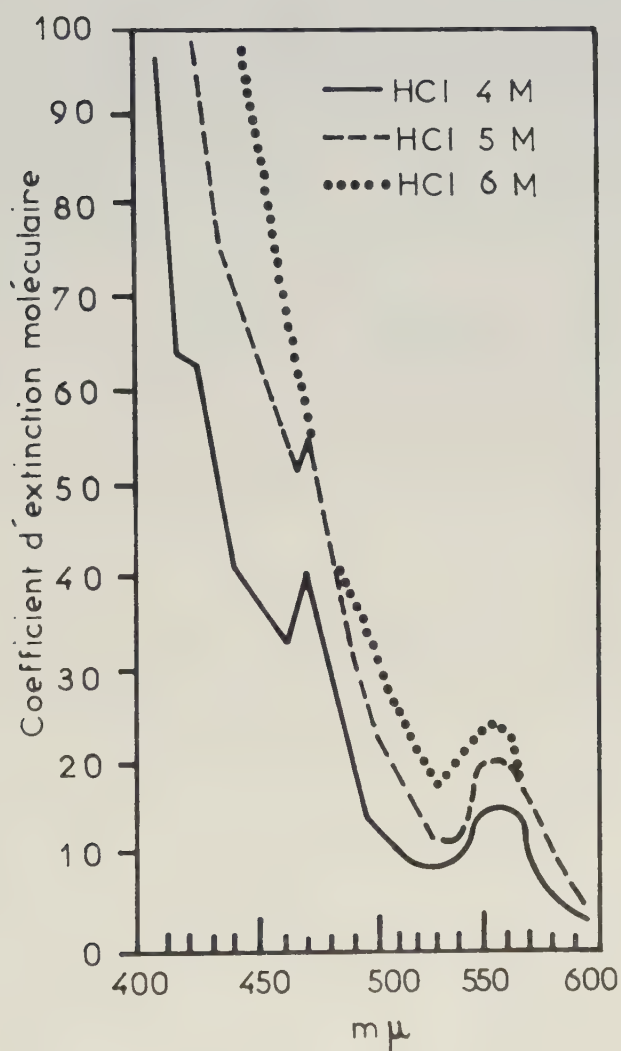


Fig. 19 - Spectres d'absorption de
 solutions chlorhydriques de Pu^{IV}

luant butylique 6 M en HCl. Dans ces conditions expérimentales, Pu^{IV} serait donc principalement sous forme d'un complexe chloré extrait par le butanol.

7° - Plutonium-VI : En milieu chlorhydrique Pu^{VI} est réduit à l'état tétravalent pendant le développement chromatographique. Cette réduction est totale si la quantité de Pu^{VI} déposée sur les chromatogrammes est faible (Fig. 20). Nous avons donc été amené à réaliser certaines expériences en atmosphère d'oxygène ozonisé, afin de préciser le comportement chromatographique de Pu^{VI} . Nous avons caractérisé le plutonium hexavalent, sur les bandes de papier, en utilisant la réaction colorée qu'il donne avec le diphénylcarbazine en milieu acide (voir Chapitre II). Il semble que la réduction de Pu^{VI} en Pu^{IV} soit due essentiellement à l'action réductrice de la cellulose du papier [7]. Toutefois, le rôle de l'alcool n'est pas négligeable, puisque, pour une même quantité initiale de plutonium-VI, nous avons observé, à molarités HCl égales, que la réduction $\text{Pu}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Pu}^{\text{IV}}$ était totale avec le méthanol et moins importante avec le butanol qu'avec l'éthanol. La valence VI du plutonium est donc d'autant plus stable que le solvant est moins polaire.

Les mélanges d'alcools et d'acide nitrique sont réducteurs vis-à-vis du plutonium hexavalent. La réduction est d'autant plus importante que l'acidité du milieu est plus forte. Toutefois, aux molarités HNO_3 inférieures à 2, on observe généralement, sur les chromatogrammes, deux "pics" de radioactivité extrêmement voisins (Fig. 21). Nous pensons que, seule, la valeur de R_f la plus élevée est caractéristique du plutonium-VI ; l'autre, en effet, est identique à celle déterminée dans les mêmes conditions expérimentales pour le plutonium tétravalent : Pu^{VI} serait donc partiellement réduit en Pu^{IV} . Cependant, il ne nous a pas été possible de ca-

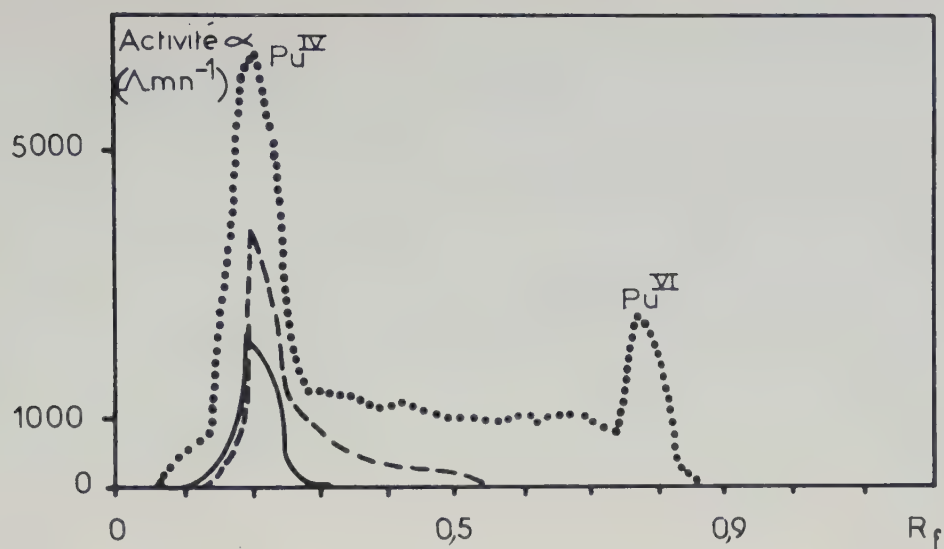


Fig. 20 - Influence de la quantité initiale de Pu^{VI} (— 0,3 μg ,
 -- 0,9 μg ; ... 2 μg) sur la réduction $\text{Pu}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Pu}^{\text{IV}}$ pendant le
 développement chromatographique : élution par le mé-
 lange (1 : 1) n-butanol + HCl 8N ($[\text{HCl}] = 4\text{M}$)

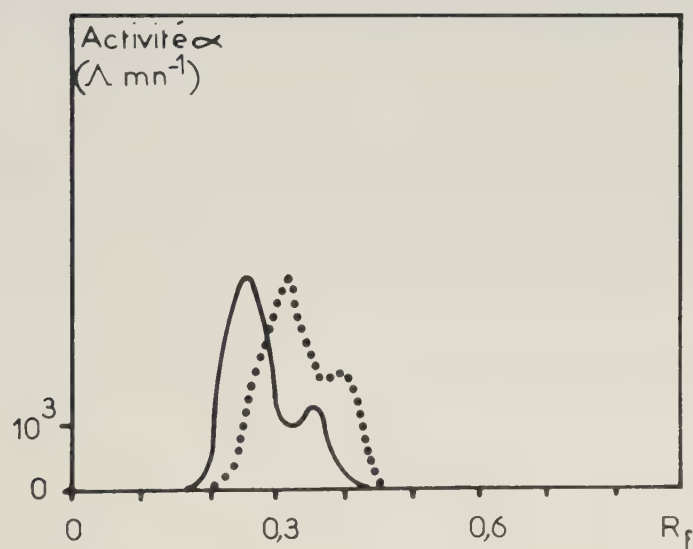


Fig. 21 - Comportement chromatographique de Pu^{VI} :
 élution par des mélanges (1 : 1) n-butanol + HNO_3
 Molarité HNO_3 de l'éluant : — 1,5 M ; 1,75 M

racteriser avec certitude, par des réactions colorées spécifiques (voir Chapitre II), les états d'oxydation du plutonium, sur les chromatogrammes fortement imprégnés de HNO_3 .

B) Discussion et conclusions :

A partir des observations précédentes et des courbes de R_f (Fig. 10 et 11), nous allons essayer de relier le comportement en chromatographie sur papier des éléments envisagés, à leur physionomie physico-chimique dans les milieux considérés.

1° - Eluants chlorhydriques :

a) Pour chacun des solvants organiques utilisés (méthanol, éthanol, n-butanol), les éléments trivalents et tétravalents étudiés (excepté Pu^{IV} lorsqu'il est élué en milieu butylique de molarité HCl supérieure à 5) ont le même comportement chromatographique en fonction de la concentration en HCl de l'éluant :

- décroissance sensiblement linéaire du R_f , dans le cas des éluants méthyliques ou éthyliques,

- le R_f prend une valeur maximum pour $[\text{HCl}] = 2,5\text{-}3\text{M}$, si l'éluant est butylique.

Ce type de variation du R_f n'est pas propre aux éléments trivalents et tétravalents de la septième période, puisque GUEDES DE CARVALHO [23] a observé un phénomène analogue pour d'autres éléments de la classification périodique ; en particulier, pour les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares. Comme l'a montré LEDERER [4], ce comportement chromatographique est caractéristique d'espèces ioniques fortement hydratées.

D'un point de vue analytique, les mélanges (1:1) alcool + HCl ,

considérés dans cette étude, ne peuvent servir à séparer, les uns des autres, les éléments cis- et trans-uraniens aux valences III et IV, à l'exception, toutefois, de Pu^{IV} . En effet, en utilisant l'éluant butylique 6 M en HCl, le plutonium tétravalent plus complexé par les ions chlorures a un R_f notablement supérieur à ceux de Th^{IV} , U^{IV} et Np^{IV} et se sépare ainsi aisément de ces derniers éléments.

b) L'augmentation continue du R_f du protactinium-V en fonction de la molarité HCl des éluants butyliques correspond à la formation de chlorocomplexes extraits par le butanol. La courbe convexe décroissante $R_M = f(\log [\text{HCl}])$ représentée Fig. 22 traduit l'augmentation de la solubilité de ces complexes successifs dans le butanol, en fonction de $[\text{HCl}]$.

Pour séparer le protactinium d'autres éléments, il faut évidemment tenir compte de sa localisation plus ou moins diffuse sur les chromatogrammes pour choisir l'éluant convenable. A cet effet, les mélanges à parts égales de méthanol ou d'éthanol avec des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de titre inférieur à 4 N permettent de séparer le protactinium des autres éléments de la septième période que nous avons étudiés et, notamment, d'isoler ^{233}Pa de ^{232}Th après irradiation de ce dernier aux neutrons en vue de sa détermination par analyse par activation.

c) La variation du R_f du neptunium-V en fonction de $[\text{HCl}]$ est bien différente de celle de Pa^{V} . Dans le cas du neptunium pentavalent, les comètes observées sur les chromatogrammes ne sont pas dues à la formation de composés d'hydrolyse, mais à la réduction de Np^{V} à l'état tétravalent.

d) Les comportements chromatographiques de l'uranium et du plutonium hexavalents sont très voisins. Les résultats obtenus avec les éluants butyliques sont particulièrement éloquents, en ce qui concerne la

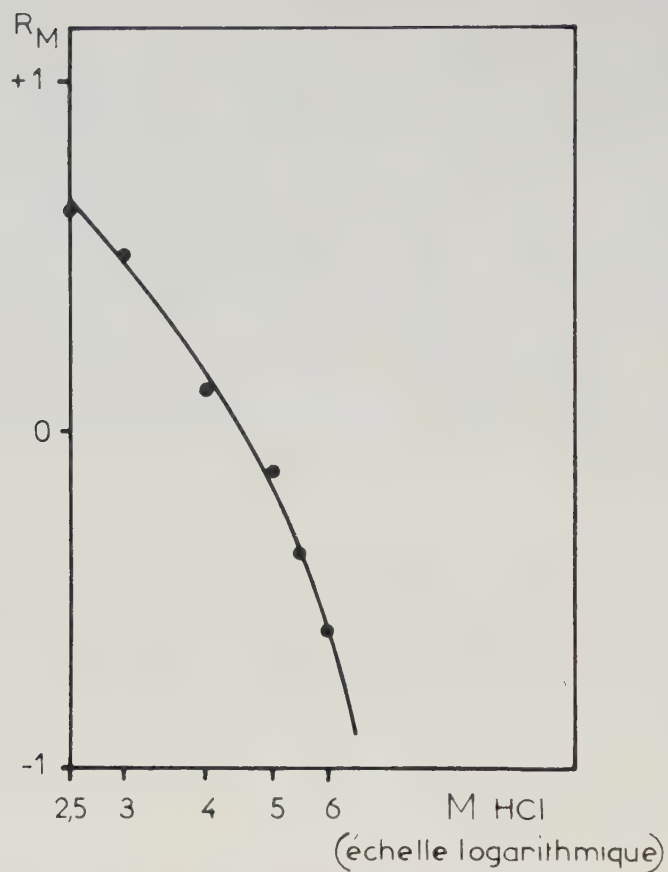


Fig. 22 - Graphique $R_M = f(\log [HCl])$
de Pa^V : éluants (1 : 1) n-butanol + HCl

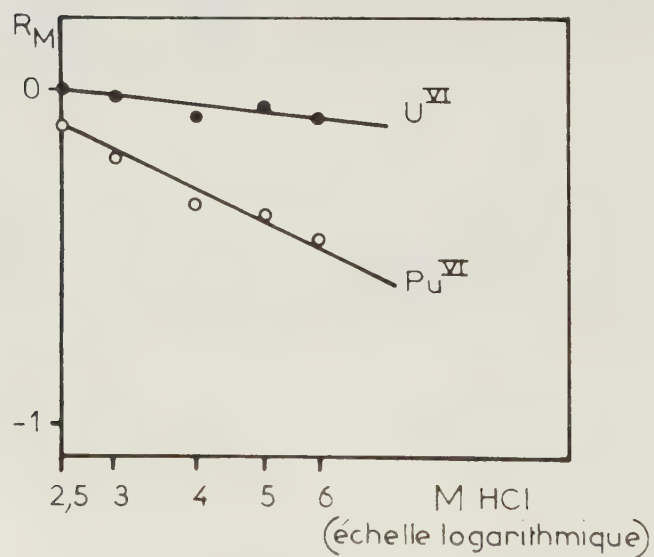


Fig. 23 - Graphique $R_M = f(\log [HCl])$
pour U^{VI} et Pu^{VI} : éluants (1 : 1)
n-butanol + HCl.

complexation de ces éléments par les ions chlorures. On sait, en effet, que l'augmentation du R_f en fonction de la concentration en acide d'un solvant peu polaire, tel que le butanol, caractérise généralement les ions métalliques complexés par l'anion de l'acide [4]. L'existence de chlorocomplexes de U^{VI} et de Pu^{VI} , d'ailleurs, été bien établie par spectrophotométrie et électromigration, dans le domaine de concentration chlorhydrique considéré ici [20,58,59]. Le non parallélisme des droites $R_M = f(\log [HCl])$ correspondantes (Fig. 23) montre qu'il s'agit de complexes stoechiométriquement différents.

2° - Eluants nitriques :

a) L'américium et le curium trivalents se comportent sensiblement comme en milieu chlorhydrique, mais, cependant, lorsque le méthanol est utilisé comme solvant, l'influence de l'acidité nitrique sur la valeur du R_f est très faible.

Ce comportement chromatographique n'est pas particulier à Am^{III} et Cm^{III} , car nous l'avons également observé pour divers éléments de la classification périodique, comme on peut le constater Fig. 24. En comparant ces derniers résultats à ceux obtenus par OSSICINI, sur papiers imprégnés de résines échangeuses d'ions [60], on constate qu'il s'agit d'éléments à l'état de cations, puisqu'ils sont adsorbés sur les résines échangeuses de cations et ne sont pas retenus sur les résines échangeuses d'anions.

b) Lorsque les éluants renferment du n-butanol, solvant relativement peu polaire l'augmentation des R_f respectifs de Th^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} en fonction de la molarité nitrique des éluants traduit l'existence de nitratocomplexes extraits dans la phase organique des chromatogrammes. On constate, d'après les courbes de R_f correspondantes que l'extractibilité de

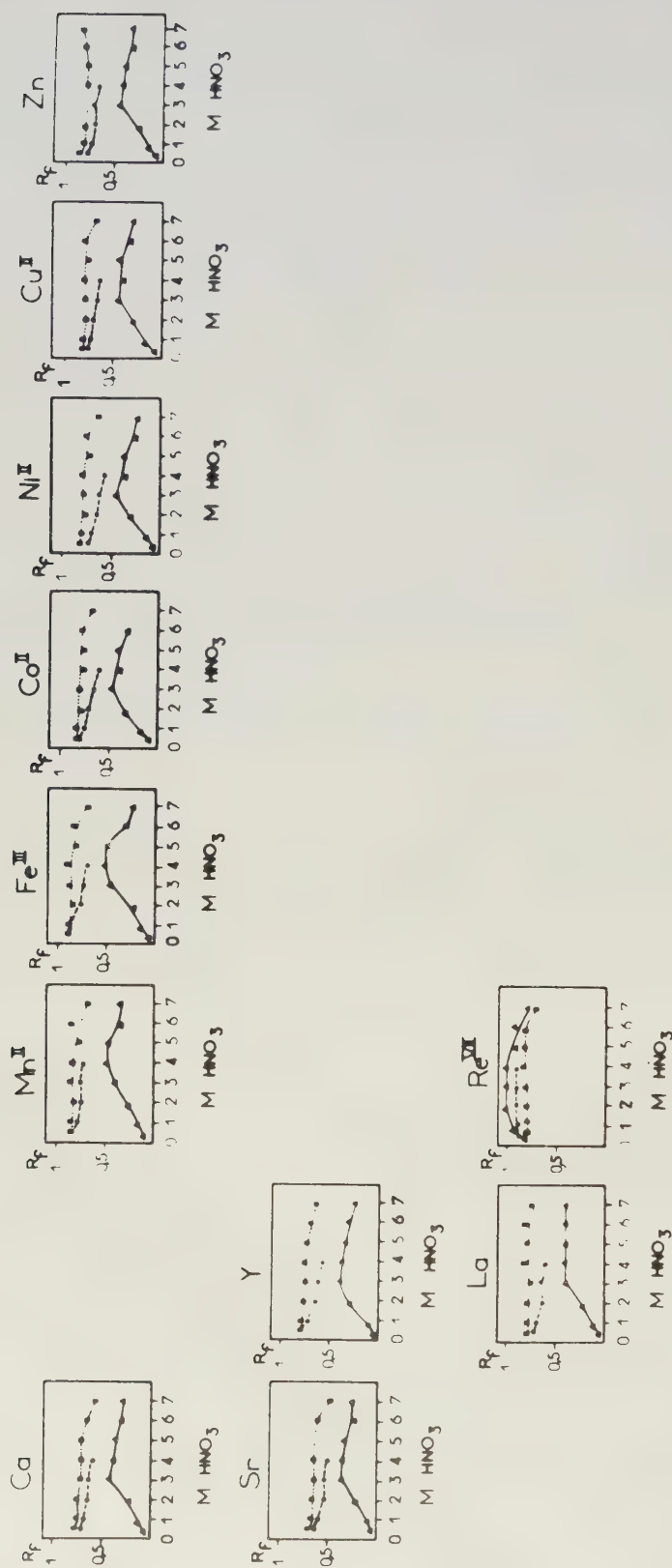


Fig. 24 - Variation du R_f de quelques éléments de la classification périodique en fonction de la molarité en HNO_3 d'éluants préparés par mélange à parts égales d'alcools et de solutions aqueuses de HNO_3 .

○ ○ ○ ○ ○ méthanol ; ● ● ● ● ● éthanol ; ▲ ▲ ▲ ▲ ▲ n-butanol

ces trois éléments tétravalents s'établit dans l'ordre suivant :



c'est à dire, dans l'ordre de leurs potentiels ioniques et, par suite, de leur tendance à former des complexes. Nous avons vérifié, graphiquement, Fig. 25, l'existence de relations linéaires $R_M = f(\log [\text{HNO}_3])$ dans des domaines de concentrations nitriques où ce phénomène de complexation est prépondérant. Le parallélisme des droites de R_M correspondant respectivement à Np^{IV} et Pu^{IV} montre que la composition stoechiométrique des complexes nitriques formés par ces deux éléments à l'état tétravalent est la même.

c) Le fait que la localisation du protactinium-V, sur les chromatogrammes, soit beaucoup plus diffuse en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique, vient confirmer les résultats de diverses expériences démontrant que les nitratocomplexes de Pa^{V} sont moins stables que ses complexes chlorés [61].

d) Si la valeur de R_f du neptunium-V n'est guère affectée par l'accroissement de la concentration en ions nitrates des éluants (1:1) méthanol ou éthanol + HNO_3 , on observe, par contre, pour les déterminations effectuées à l'aide d'éluants butyliques, une brusque augmentation du R_f (de 0,10 à 0,40) lorsque la molarité nitrique croît de 1,5 à 2. Bien qu'il ne nous soit pas possible de conclure sur la nature de ce phénomène, il est remarquable que ce soit précisément, dans ce domaine de concentration en HNO_3 que la position et l'intensité de la bande d'absorption spectrophotométrique à 615 m μ des solutions nitriques de Np^{V} soient modifiées [62].

e) Malgré les difficultés que nous avons rencontrées pour déterminer exactement le comportement chromatographique de Pu^{VI} aux molarités nitriques supérieures à 3, on peut, tout de même, penser qu'il doit

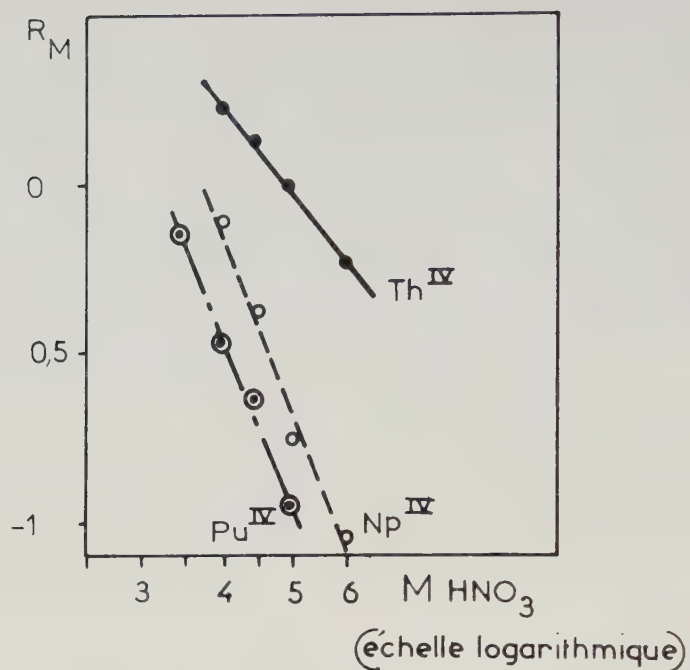


Fig. 25 - Graphique $R_M = f(\log [HNO_3])$
pour Th^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} : éluants (1 : 1)
n-butanol + HNO_3

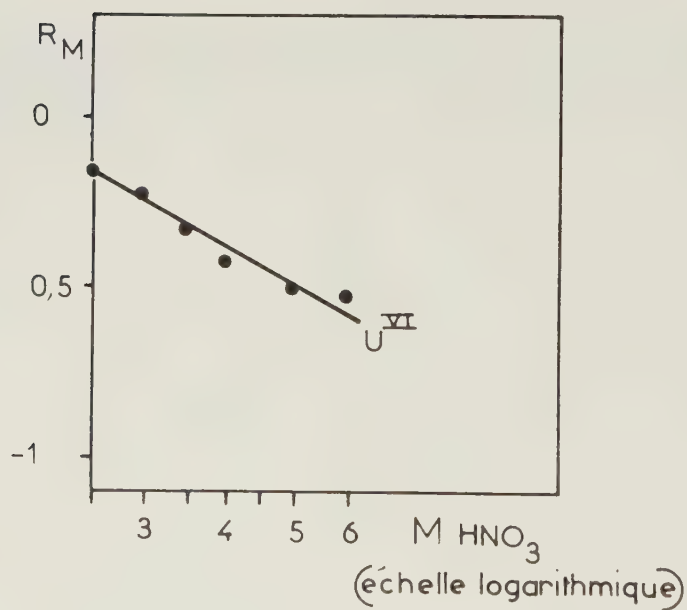


Fig. 26 - Graphique $R_M = f(\log [HNO_3])$
pour U^{VI} : éluants (1 : 1) n-buta-
nol + HNO_3

être extrêmement voisin de celui des ions uranyles, étant donnée l'analogie des propriétés chimiques du plutonium et de l'uranium hexavalents. Les résultats que nous avons obtenus pour ce dernier élément, en utilisant comme éluants des mélanges (1:1) n-butanol + HNO_3 montrent que la migration chromatographique des ions uranyles est liée principalement à leur extraction, sous forme de complexes nitriques, dans la phase butylique du système chromatographique. La relation linéaire $R_M = f(\log [\text{HNO}_3])$ traduit, d'ailleurs, l'existence d'une espèce bien définie dans l'intervalle de concentrations en HNO_3 compris entre 2, 5 et 6 M (Fig. 26). Il s'agit vraisemblablement du complexe neutre $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ [59].

TABLEAU VI

Valeurs de R_f des éléments de $Z = 90$ à $Z = 96$ à $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

Eluants :	(1:1) n-butanol + HCl 1N ^a	(1:1) n-butanol + HCl 2N ^a	(1:1) n-butanol + HCl 3N ^a	(1:1) n-butanol + HCl 4N ^a	(1:1) n-butanol + HCl 5N	(1:1) n-butanol + HCl 6N	(1:1) n-butanol + HCl 8N	(1:1) n-butanol + HCl 10N	(1:1) n-butanol + HCl 11N	(1:1) n-butanol + HCl 12N
Molarité HCl des éluants	0,24 M	0,64 M	1,14 M	1,86 M	2,50 M	3,00 M	4,00 M	5,00 M	5,50 M	6,00 M
Th ^{IV}	0,00	0,02	0,06	0,20	0,34	0,32	0,20	0,14		0,10
Pa ^V	0,00	0,01	0,03	0,03 ; 0,11 T	0,18 T	0,23 T	0,43 T	0,57 T		0,80
U ^{IV}	0,01	0,02	0,06	0,16	0,32	0,32	0,25	0,17		0,17
U ^{VI}	0,12	0,20	0,31	0,41	0,50	0,52	0,56	0,54		0,55
Np ^{IV}	0,00	0,00	0,05	0,21	0,32	0,32	0,23	0,17		0,22
Np ^V	0,02	0,05	0,12	0,26	0,39 T	0,39 T	0,43 T			
Np ^{VI}										0,68 ^b
Pu ^{III}	0,02	0,03	0,07	0,20	0,33	0,31	0,23	0,18		0,12
Pu ^{IV}	0,02	0,04	0,07	0,20	0,31	0,29	0,25	0,18 ; <u>0,64</u> T	0,20 ; <u>0,73</u> T	0,75
Pu ^{VI}	0,12 T	0,21 T	0,31 T	0,46 T	0,56 T	<u>0,62 T</u>	<u>0,70 T</u>	<u>0,71 T</u>	<u>0,75 T</u>	0,75
Am ^{III}	0,02	0,03	0,07	0,20	0,31	0,29	0,21	0,17		0,12
Cm ^{III}	0,02	0,02	0,05	0,18	0,29	0,30	0,21	0,16		0,13

- Les valeurs soulignées correspondent à des taches dont l'existence dépend de la quantité initiale de l'élément étudié déposée sur le papier.

- T = comète ou traînée

- a : Mélanges hétérogènes : le n-butanol est agité jusqu'à saturation avec l'acide

- b : Valeur déterminée par développement des chromatogrammes en présence d'oxygène et d'ozone.

TABLEAU VII

Valeurs de R_f des éléments de $Z = 90$ à $Z = 96$ à $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

Eluants :	(1:1) éthanol + HCl 1N	(1:1) éthanol + HCl 2N	(1:1) éthanol + HCl 3N	(1:1) éthanol + HCl 4N	(1:1) éthanol + HCl 5N	(1:1) éthanol + HCl 6N	(1:1) éthanol + HCl 8N	(1:1) éthanol + HCl 10N	(1:1) éthanol + HCl 12N
Molarité HCl des éluants	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M	2,5 M	3,0 M	4,0 M	5,0 M	6,0 M
Th ^{IV}	0,73	0,68	0,58	0,49	0,45	0,39	0,28	0,15	0,09
Pa ^V	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,25 T	0,34 T
U ^{IV}	0,67	0,56	0,52	0,44	0,39	0,36	0,25	0,15	0,15
U ^{VI}	0,81	0,77	0,74	0,68	0,67	0,65	0,60	0,56	0,52
Np ^{IV}	0,64	0,60	0,55	0,49	0,43	0,37	0,26	0,18	0,21
Np ^V	0,64	0,60	0,55	0,49	0,49 T	0,47 T	0,42 T	0,37 T	
Pu ^{III}	0,68	0,57	0,50	0,45	0,33	0,29	0,20	0,13	0,10
Pu ^{IV}	0,60	0,54	0,49	0,43	0,32	0,28	0,19	0,15 T	0,60 T
Pu ^{VI}		0,76	0,72	0,69	0,65 T	0,62 T	0,58 T	0,54 T	0,51 T
Am ^{III}	0,66	0,56	0,51	0,42	0,36	0,29	0,20	0,14	0,12
Cm ^{III}	0,71	0,62	0,54	0,47	0,38	0,33	0,22	0,16	0,10

- T = comète ou traînée.

TABLEAU VIII

Valeurs de R_f des éléments de $Z = 90$ à $Z = 96$ à $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

Eluants :	(1:1) méthanol + HCl 1N	(1:1) méthanol + HCl 2N	(1:1) méthanol + HCl 3N	(1:1) méthanol + HCl 4N	(1:1) méthanol + HCl 5N	(1:1) méthanol + HCl 6N	(1:1) méthanol + HCl 8N	(1:1) méthanol + HCl 10N	(1:1) méthanol + HCl 12N
Molarité HCl des éluants	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M	2,5 M	3,0 M	4,0 M	5,0 M	6,0 M
Th^{IV}	0,82	0,81	0,77	0,73	0,68	0,65	0,45	0,33	0,26
Pa^{V}	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,00 T	0,22 T	0,25 T
U^{IV}	0,80	0,80	0,72	0,68	0,64	0,61	0,44	0,35	0,34
U^{VI}	0,83	0,82	0,83	0,81	0,81	0,80	0,71	0,64	0,58
Np^{VI}	0,75	0,75	0,73	0,70	0,64	0,57	0,47	0,36	0,36
Np^{V}	0,75	0,75	0,73	0,70	0,70 T	0,70 T	0,65 T	0,60	
Pu^{III}	0,76	0,74	0,67	0,62	0,59	0,52	0,43	0,30	0,23
Pu^{IV}	0,75	0,72	0,67	0,62	0,57	0,51	0,40	0,29	0,23
Am^{III}	0,80	0,75	0,70	0,64	0,58	0,54	0,42	0,31	0,22
Cm^{III}	0,80	0,75	0,67	0,63	0,58	0,51	0,41	0,31	0,22

- T = comète ou traînée.

TABLEAU IX

Valeurs de R_f des éléments de $Z = 90$ à $Z = 96$ à $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

Eluants :	(1:1) n-butanol + HNO_3 0,5N	(1:1) n-butanol + HNO_3 1N	(1:1) n-butanol + HNO_3 2N	(1:1) n-butanol + HNO_3 3N	(1:1) n-butanol + HNO_3 3,5N	(1:1) n-butanol + HNO_3 4N	(1:1) n-butanol + HNO_3 4,5N	(1:1) n-butanol + HNO_3 5N	(1:1) n-butanol + HNO_3 6N	(1:1) n-butanol + HNO_3 7N	(1:1) n-butanol + HNO_3 8N	(1:1) n-butanol + HNO_3 10N	(1:1) n-butanol + HNO_3 12N	(1:1) n-butanol + HNO_3 14N
Molarité HNO_3 des éluants	0,16 M	0,35 M	0,81 M	1,37 M	1,58 M	1,95 M	2,25 M	2,50 M	3,00 M	3,50 M	4,00 M	5,00 M	6,00 M	7,00 M
Th^{IV}	0,02	0,04	0,08	0,14	0,17	0,23	0,27	0,35	0,35	0,36	0,37	0,50	0,57	0,60
U^{VI}	0,20	0,26	0,37	0,45	0,50	0,51	0,53	0,59	0,63	0,68	0,73	0,76	0,77	0,75
Np^{VI}	0,02	0,05	0,11	0,18	0,20	0,31		0,40	0,40	0,45	0,56	0,85	0,95	0,92
Np^{V}	0,02	0,05	0,09	0,09	0,20	0,30		0,30 T	0,30 T	0,30 T	0,30 T	0,30 T		
Pu^{IV}	0,03	0,05	0,15	0,27	0,33	0,39	0,43	0,53	0,58	0,58	0,70	0,90	0,95	0,90
Pu^{VI}	0,12	0,17	0,25	0,34	0,39	0,46		0,35	0,34	0,28	0,24	0,22	0,21	0,20
Am^{III}		0,04	0,07	0,13	0,17	0,23	0,33	0,30	0,28	0,24	0,22	0,21	0,20	0,19
Cm^{III}		0,03	0,07	0,12		0,22								

- a = Mélanges hétérogènes : le n-butanol est agité jusqu'à saturation avec l'acide.

- T = comète ou traînée.

TABLEAU X

Valeurs de R_f des éléments de $Z = 90$ à $Z = 96$ à $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

Eluants :	(1:1) éthanol + HNO_3 1N	(1:1) éthanol + HNO_3 2N	(1:1) éthanol + HNO_3 3N	(1:1) éthanol + HNO_3 4N	(1:1) éthanol + HNO_3 5N	(1:1) éthanol + HNO_3 6N	(1:1) éthanol + HNO_3 8N
Molarité HNO_3 des éluants	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M	2,5 M	3,0 M	4,0 M
Th^{IV}	0,72	0,65	0,62	0,49	0,49	0,49	0,53
U^{VI}	0,82	0,79	0,80	0,79	0,78	0,78	0,78
Np^{IV}	0,73 T	0,72 T	0,68 T	0,65 T	0,64 T	0,64 T	0,80
Np^{V}	0,62	0,55 T	0,52 T	0,50 T	0,48 T	0,49 T	0,48 T
Pu^{IV}	0,70	0,65	0,64	0,67	0,70	0,80	0,94
Pu^{VI}	0,84 T	0,82 T	0,81 T	0,82 T	0,83 T		
Am^{III}	0,70	0,65	0,59	0,53	0,48	0,46	0,40
Cm^{III}	0,70	0,65	0,59	0,52	0,49	0,46	0,39

- T = comète ou traînée.

TABLEAU XI

Valeurs de R_f des éléments de $Z = 90$ à $Z = 96$ à $20^\circ\text{C} \pm 0,5$

Eluants :	(1:1) méthanol + HNO_3 1N	(1:1) méthanol + HNO_3 2N	(1:1) méthanol + HNO_3 3N	(1:1) méthanol + HNO_3 4N	(1:1) méthanol + HNO_3 5N	(1:1) méthanol + HNO_3 6N	(1:1) méthanol + HNO_3 8N	(1:1) méthanol + HNO_3 10N	(1:1) méthanol + HNO_3 12N	(1:1) méthanol + HNO_3 14N
Molarité HNO_3 des éluants	0,5 M	1,0 M	1,5 M	2,0 M	2,5 M	3,0 M	4,0 M	5,0 M	6,0 M	7,0 M
Th^{IV}	0,81	0,79	0,78	0,78	0,77	0,78	0,78	0,81	0,80	0,81
U^{VI}	0,85	0,88	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88	0,86
Np^{IV}	0,80 T	0,79 T	0,79 T	0,80 T	0,81 T	0,80 T	0,85 T	0,90 T	0,95 T	0,95 T
Np^{V}	0,72	0,70 T	0,68 T	0,68 T	0,68 T	0,68 T	0,64 T	0,63 T		
Pu^{IV}	0,81	0,79	0,76	0,75	0,76	0,78	0,81	0,90	0,91	0,91
Pu^{VI}	0,80	0,78	0,78	0,81	0,81	0,82				
Am^{III}	0,79	0,76	0,75	0,71	0,72	0,69	0,69	0,70	0,68	0,63
Cm^{III}	0,81	0,77	0,75	0,69	0,70	0,70	0,68	0,66	0,63	0,59

- T = comète ou traînée.

CHAPITRE IV

ELECTROPHORESE SUR MEMBRANE D'ACETATE DE CELLULOSE DES ÉLÉMENTS CIS- ET TRANS-URANIENS DU THORIUM AU CURIUM

Nous avons effectué, avec les éléments 90 à 96, une série d'expériences d'électrophorèse sur membrane d'acétate de cellulose, en utilisant, comme électrolytes, des solutions d'acide chlorhydrique et nitrique de concentrations variables (1 à 12 M). Les valeurs des mobilités u_z , ainsi déterminées sont groupées dans les Tableaux XII et XIII.

A l'aide du tracé des courbes de mobilité $u_z = f [A]$ correspondantes, $[A]$ étant la concentration de l'acide (voir Chapitre I. p. 16), nous allons examiner ces résultats, en relation avec ceux exposés au chapitre précédent et aussi avec diverses données bibliographiques, afin de préciser la physionomie chimique des éléments étudiés dans HCl et HNO₃. Nous avons vu, en effet, (Chapitre I) que l'électrophorèse permet, dans des conditions convenables, de séparer les espèces ioniques en solution, de déterminer le signe de leur charge et d'obtenir des renseignements sur leur état de complexation.

Pour ce qui concerne l'utilisation de nos résultats d'électrophorèse en vue de l'établissement de méthodes séparatives nouvelles des éléments 90 à 96, basées sur leurs différences de mobilité, elle sera examinée au Chapitre V.

I - THORIUM :

a) En solution chlorhydrique, la mobilité de Th^{IV} est toujours positive. Sa décroissance rapide, lorsque $[\text{HCl}]$ varie de 1 à 8 M, implique une diminution du rapport de la charge au rayon ioniques des chloro-complexes qui se forment. D'autre part u_z restant constant et positif dans le domaine de concentrations en HCl compris entre 8 et 12 M, on peut en conclure que le thorium est alors sous forme d'un complexe cationique particulièrement stable qui pourrait être ThCl_2^{2+} , admis par SCHULZ et HERAK [63], (voir Fig. 27, A).

Ces résultats confirment ceux de KRAUS, MOORE et NELSON [64] et de CARSWELL [65]. Comme ces auteurs, nous avons, en effet, constaté que le thorium était toujours à l'état de cations, en milieu chlorhydrique. Récemment, LEDERER et col. [66, 67] ont également infirmé l'hypothèse de KORKISCH et TERA [68] relative à l'existence d'un anion complexe chloré de thorium.

b) En milieu nitrique, nos résultats (Fig. 27, B) indiquent l'existence d'une espèce cationique stable pour $1 \text{ M} < [\text{HNO}_3] < 3 \text{ M}$, puisque dans ces limites u_z est constant et positif. Etant donné, que dans ce domaine d'acidité, nous avons $(u_z)_{\text{HNO}_3} < (u_z)_{\text{HCl}}$ et, sachant que l'action complexante des ions NO_3^- sur le thorium est plus importante que celle des ions Cl^- , il est raisonnable de penser qu'il s'agit des cations complexes $\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$ stables [69], plutôt que des ions simples hydratés $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{4+}$ [70].

Pour $3 \text{ M} < [\text{HNO}_3] < 8 \text{ M}$, la décroissance importante de la fonction $u_z = f([\text{HNO}_3])$ correspond à la formation de nouveaux complexes ; Th^{IV} se comporte même comme un anion, lorsque la concentration de l'acide nitrique est supérieure à environ 7,5 M. Ceci confirme, avec les résultats de YOST et col. [71] et de CARSWELL [65], l'existence d'anions du type

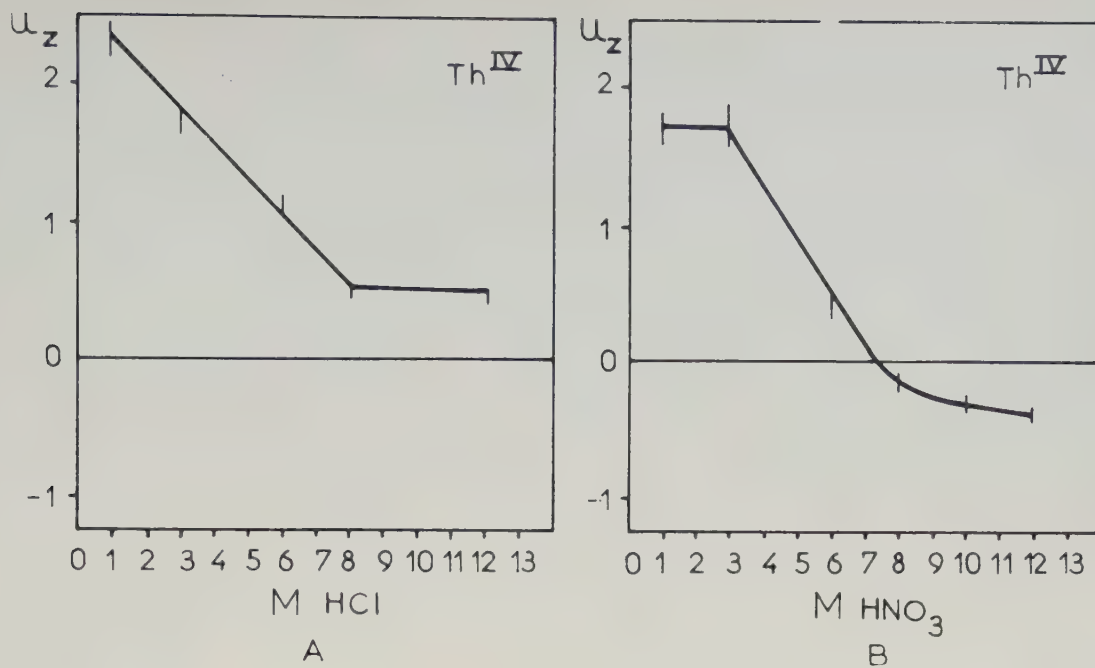


Fig. 27 - Courbes de mobilité de Th^{IV}
en milieux HCl et HNO_3

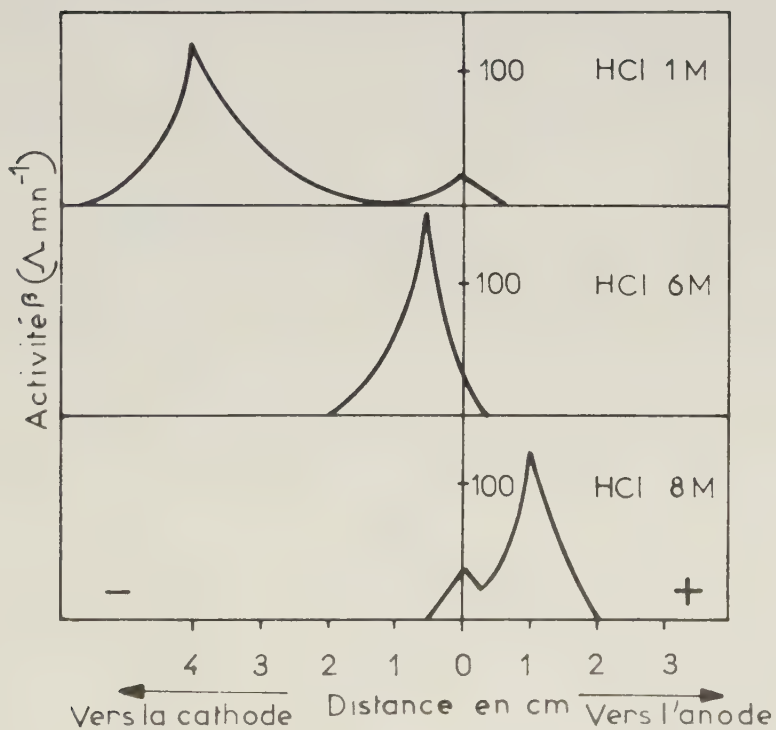


Fig. 28 - Comportement électrophorétique de ^{233}Pa
pentavalent en solution HCl

$\text{Th}(\text{NO}_3)_{(4+n)}^{n-}$ suggérée par KAPLAN et col. [72].

Aux molarités nitriques comprises entre 3 et 7,5 M, il existerait un mélange des espèces $\text{Th}(\text{NO}_3)_3^{3+}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, identifiées par HYDE [73], SCHULZ et HERAK [63], FOMIN et MAIOROVA [74]. Par ailleurs, nous avons constaté, Chapitre III, la formation d'un complexe nitrique du thorium extrait par le butanol, en milieu HNO_3 4-6 M ; la mobilité de Th^{IV} étant voisine de zéro dans ce domaine de concentration en HNO_3 , nous pensons qu'il s'agirait du complexe neutre $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, à l'équilibre principalement avec le cation complexe $\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$ [74].

Le comportement anionique de Th^{IV} aux acidités nitriques supérieures à 7,5 M est essentiellement dû à la présence, dans ces solutions, de l'hexanitratocomplexe $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ [75]. C'est ce qui confirme la valeur sensiblement constante de u_z , lorsque HNO_3 varie de 10 à 12 M,.

II - PROTACTINIUM :

Une partie du protactinium reste fixée au point d'application des solutions sur les bandes de membrane d'acétate de cellulose utilisées pour les électrophorèses, ce qui traduit une forte adsorption même en milieu très acide.

a) En milieu chlorhydrique, si $[\text{HCl}] \geq 6$ M, tout le protactinium reste sensiblement à l'origine. Aux concentrations en HCl inférieures et supérieures à 6 M, environ 80 % de Pa^{V} migre sous l'effet du champ électrique (Fig. 28).

La courbe de mobilité (Fig. 29) montre que Pa^{V} est complexé par les ions chlorures dès que $[\text{HCl}] \geq 1$ M. Rappelons, ici, que nous avons montré, par chromatographie de partage en milieu butylique (Chapitre III), la formation de plusieurs complexes successifs existant dans le domaine de concentrations en HCl compris entre 2,5 et 6 M. Nos résultats indiquent la présence d'un complexe cationique vers HCl 3 M, ce qui est conforme à l'e-

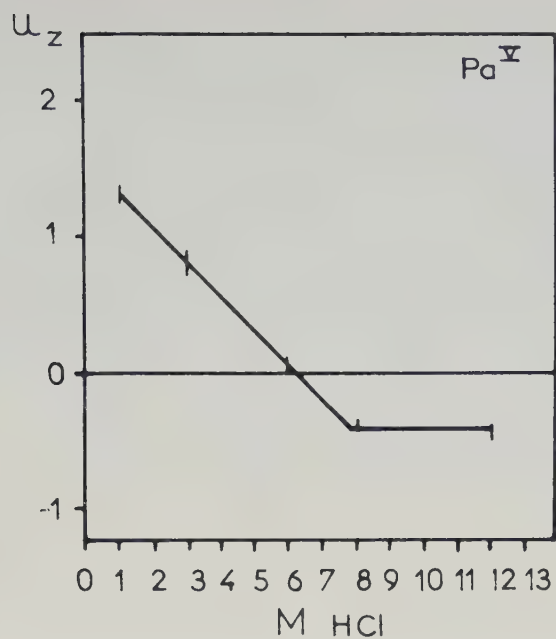


Fig. 29 - Courbe de mobilité
de Pa^{V} en milieu HCl

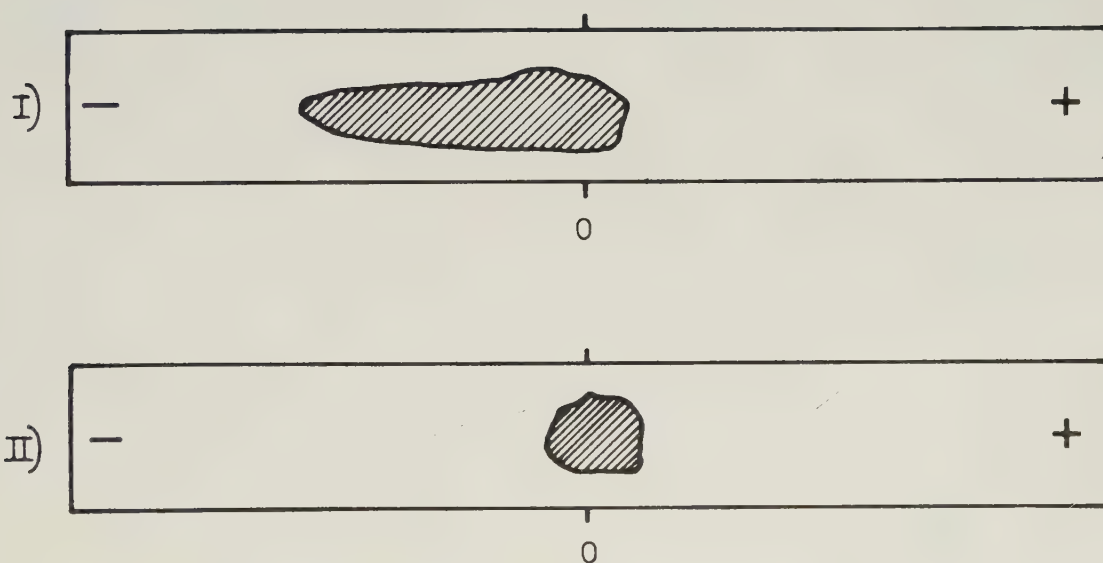


Fig. 30 - Electrophorégrammes de solutions nitriques de ^{233}Pa pentavalent
I) Electrolyte : HNO_3 1 M ; $E = 10,4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$; $t = 45 \text{ mn}$

II) Electrolyte : HNO_3 12 M ; $E = 8,3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$; $t = 214 \text{ mn}$

(Il n'est pas tenu compte, sur cette figure, des corrections de flux hydrodynamique et d'électroosmose)

xistence, vers cette concentration en HCl, de PaOOHCl^+ , mis en évidence par GUILLAUMONT [76]. Selon nos expériences, les espèces neutres apparaîtraient dans les solutions environ 6 M HCl. Aux molarités supérieures, 6-7 M, les valeurs négatives de mobilité correspondant à la fraction électrophorétiquement mobile de protactinium traduisent l'existence de complexes chlorés anioniques. Pour [HCl] compris entre 8 et 12 M, u_z est constant : un chloro-complexe stable est donc prédominant dans ces solutions. Sa charge serait 3- [76].

b) En milieu nitrique, pour $[\text{HNO}_3] < 6 \text{ M}$, Pa^{V} est, en grande partie, adsorbé au point d'application de la solution et forme vers la cathode de longues traînées, dont la longueur diminue en fonction de l'augmentation de la molarité de l'acide (Fig. 30). Il s'agit d'un mélange d'espèces cationiques plus ou moins hydrolysées. Notons que nos expériences de chromatographie sur papier ont également mis en évidence une importante hydrolyse du protactinium dans ce domaine de concentrations nitriques.

Par contre, lorsque $[\text{HNO}_3]$ varie de 8 à 12 M, le protactinium forme une zone électrophorétique fine dont la mobilité négative et sensiblement constante indique l'existence d'un complexe anionique.

III - URANIUM :

1° - Uranium IV

La mobilité de l'uranium tétravalent est toujours positive en milieu chlorhydrique, mais décroît lorsque la concentration de HCl augmente. Il y a donc formation de chlorocomplexes cationiques. Cependant u_z tendant vers zéro, [HCl] compris entre 8 et 12 M, l'infléchissement de la courbe de mobilité (Fig. 31) indiquerait la formation de l'espèce neutre UCl_4 .

2° - Uranium VI

a) A l'état hexavalent, l'uranium est très fortement complexé par les ions chlorures, comme l'indique la décroissance de la fonction

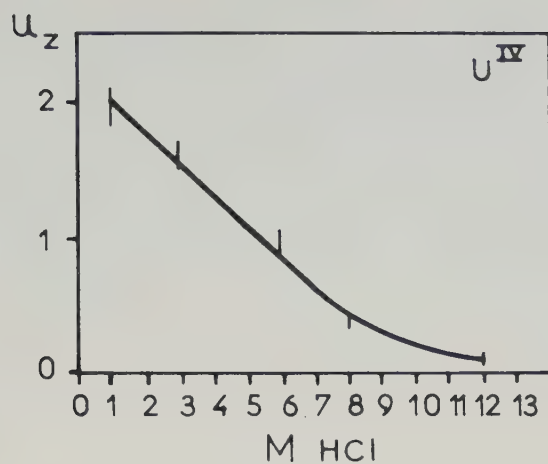


Fig. 31 - Courbe de mobilité de U^{IV} en milieu HCl

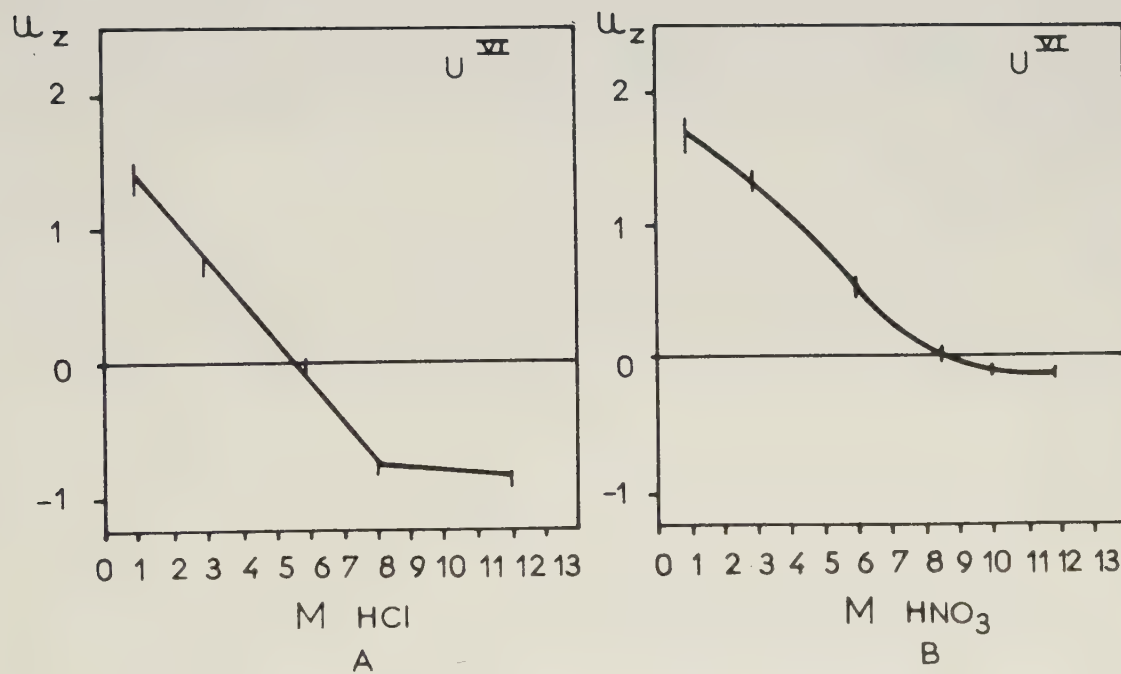


Fig. 32 - Courbes de mobilité de U^{VI} en milieux HCl et HNO₃

$u_z = f([HCl])$, lorsque $[HCl]$ varie de 1 à 8 M (Fig. 32, A). u_z s'annule pour $[HCl] = 5,5$ M, puis, aux concentrations chlorhydriques supérieures, prend des valeurs négatives et reste sensiblement constant lorsque la molarité HCl varie de 8 à 12 M. L'uranium-VI se comporte alors comme un anion, par suite de la formation des complexes $UO_2Cl_3^-$ et $UO_2Cl_4^{2-}$ [59]. Le fait que la mobilité électrophorétique et que le spectre d'absorption des solutions de chlorure d'uranyle ne varient plus pour $[HCl] \geq 8$ M, confirme l'existence d'un complexe stable, vraisemblablement $UO_2Cl_4^{2-}$ dans les solutions d'acide chlorhydrique concentré.

b) En milieu nitrique, le comportement électrophorétique de U^{VI} est illustré par la figure 32, B. Le caractère anionique, moins prononcé qu'en milieu HCl, ne se manifeste, qu'aux concentrations supérieures à 8 M.

Pour $5\text{ M} < [HNO_3] < 7\text{ M}$, la fonction $u_z = f([HNO_3])$ prend des valeurs voisines de zéro, traduisant, ainsi, l'existence de l'espèce neutre $UO_2(NO_3)_2$ [59] dont nous avons montré, au Chapitre III (p. 66) la solubilité dans le butanol.

Lorsque $[HNO_3]$ est compris entre 8 et 12 M, le spectre d'absorption des solutions de nitrate d'uranyle ne varie plus et u_z est négatif et sensiblement constant : c'est le domaine d'existence du complexe $UO_2(NO_3)_3^-$ mis en évidence par POJARSKY et col. [59].

IV - NEPTUNIUM :

1° - Neptunium-IV :

a) La courbe de mobilité (Fig. 33, A) montre que Np^{IV} est rapidement complexé par les ions chlorures. La valeur positive élevée de u_z pour les solutions HCl 1 M de neptunium tétravalent correspond à l'existence des ions simples Np^{4+} . Lorsque $[HCl]$ varie de 1 à 8 M, il est difficile de con-

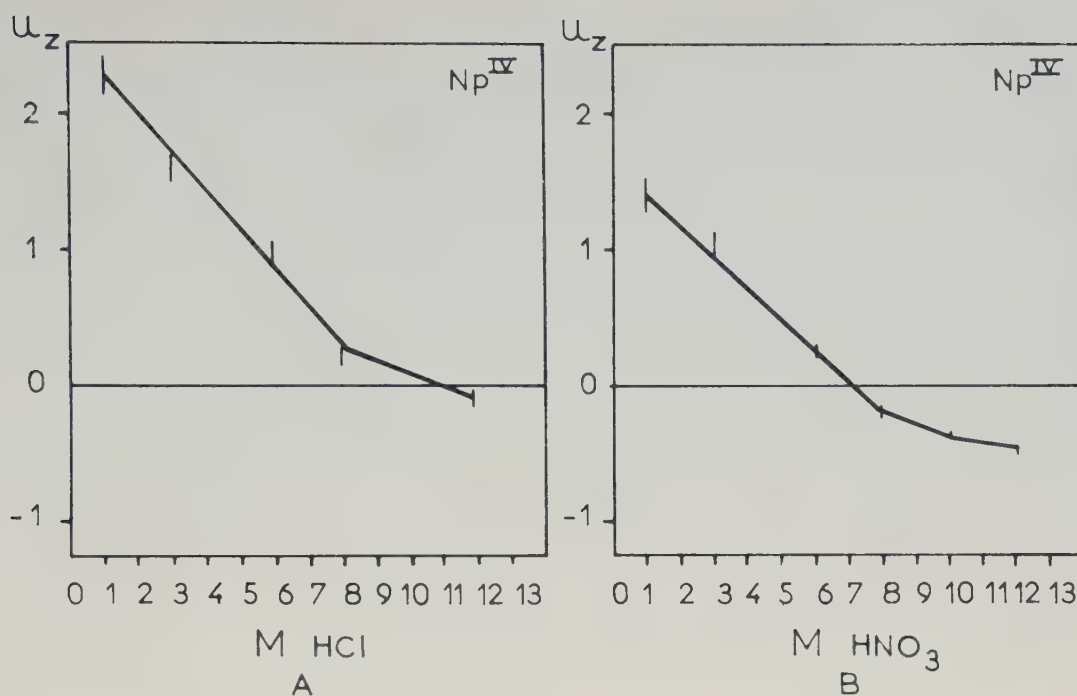


Fig. 33 - Courbes de mobilité de Np^{IV} en milieux HCl et HNO_3

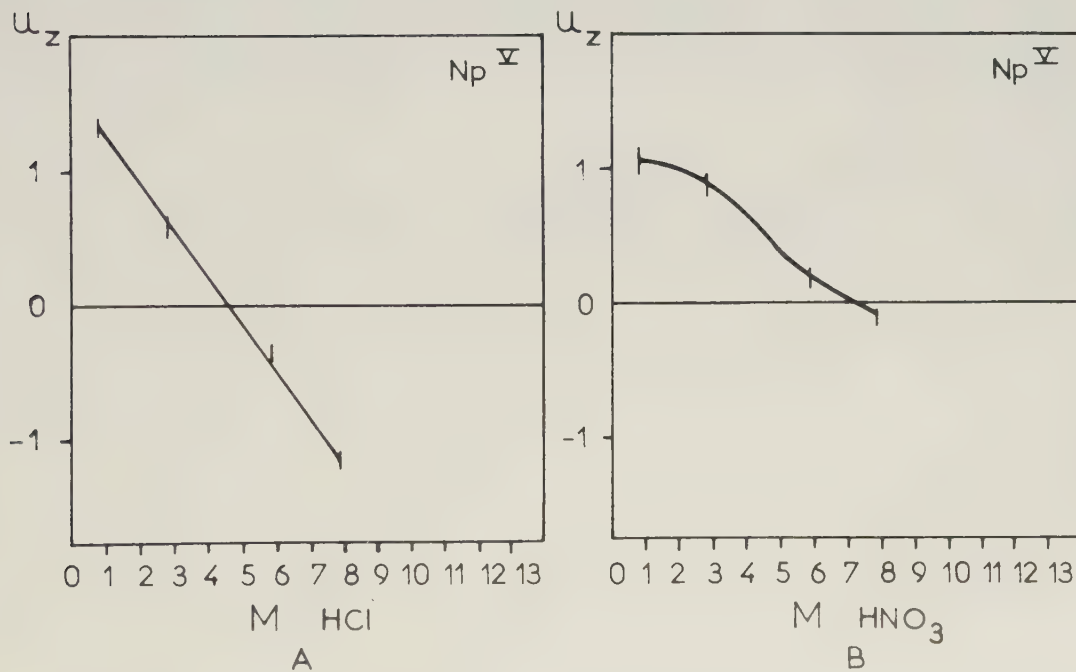


Fig. 34 - Courbes de mobilité de Np^{V} en milieux HCl et HNO_3

clure sur la nature des espèces complexes formées. C'est aux concentrations chlorhydriques supérieures à environ 8 M qu'apparaissent des modifications importantes du spectre d'absorption des solutions de neptunium tétravalent [77] ; la fonction $u_z = f([HCl])$ prend alors des valeurs voisines de zéro et même négatives, si $[HCl]$ dépasse 10-11 M. L'existence, dans ces solutions, d'un mélange des trois chlorocomplexes $NpCl_3^+$, $NpCl_4$, et $NpCl_5^-$, serait conforme à ces résultats.

b) En milieu nitrique, la décroissance de la fonction $u_z = f([HNO_3])$ (Fig. 33, B), lorsque $[HNO_3]$ varie de 1 à 10 M, s'accompagne de modifications importantes du spectre d'absorption des solutions de neptunium-IV [78].

La valeur de u_z de Np^{IV} , beaucoup plus faible en milieu HNO_3 1M qu'en milieu HCl 1M, indique que les ions formés par Np^{IV} en solution nitrique 1M ont un rapport $\frac{Z}{r}$ inférieur à celui des ions que cet élément donne dans HCl 1M. Cela rejoint les conclusions de GEL'MAN et col. [20] qui ont admis, dans ces conditions, l'existence des complexes $Np(NO_3)^{3+}$ et $Np(NO_3)_2^{2+}$. Pour $5 M \leq [HNO_3] \leq 7 M$, la mobilité électrophorétique de Np^{IV} reste très voisine de zéro et correspond probablement à celle de l'espèce $Np(NO_3)_4$, dont l'existence est révélée par l'apparition d'un nouveau "pic" à 975 m μ sur les spectres d'absorption des solutions HNO_3 5 M de Np^{IV} [20]. Ces résultats sont en accord avec ceux déduits des expériences de chromatographie sur papier déjà discutées au Chapitre III.

Enfin, pour $[HNO_3] > 7 M$, le neptunium tétravalent se comporte comme un anion, La valeur sensiblement constante et négative de u_z , lorsque la molarité de l'acide nitrique varie de 10 à 12 est conforme à l'existence, dans ces solutions, de l'hexanitratocomplexe $Np(NO_3)_6^{2-}$, mis en évidence par RYAN [75].

2° - Neptunium-V :

A cause de l'importance de la dismutation de Np^{V} aux acidités élevées, nous n'avons pu mesurer correctement la mobilité électrophorétique de cet état de valence aux concentrations en HCl et en HNO_3 supérieures à 8 M. Bien qu'aux molarités inférieures on constate déjà la présence de traces de Np^{IV} , la comparaison des courbes représentant les fonctions $u_z = f([\text{HCl}])$ et $u_z = f([\text{HNO}_3])$ pour Np^{V} montre que, dans l'état pentavalent, le neptunium est plus complexé par les ions chlorures que par les ions nitrates (Fig. 34).

Pour $[\text{HCl}] > 4,5 \text{ M}$, nos expériences indiquent la formation d'espèces anioniques, ce qui confirme les résultats déduits d'études d'échange de Np^{V} sur résines anioniques [73, 79].

En milieu nitrique, le neptunium pentavalent se comporte comme un anion lorsque $[\text{HNO}_3]$ est supérieur à 7 M.

3° - Neptunium-VI :

Dans nos conditions d'électrophorèse, Np^{VI} est réduit à l'état pentavalent, en milieu chlorhydrique, au contact de la membrane cellulosique.

En milieu nitrique, le comportement électrophorétique du neptunium hexavalent est représenté par la courbe de mobilité de la figure 35. La décroissance de u_z en fonction de l'augmentation de la molarité de HNO_3 correspond à la complexation des ions NpO_2^{2+} par NO_3^- , le caractère anionique apparaissant aux concentrations nitriques supérieures à 7 M.

V - PLUTONIUM :

1° - Plutonium-III :

D'après nos résultats (voir Fig. 36), les ions Pu^{3+} sont complexés par Cl^- lorsque $[\text{HCl}]$ est supérieur à 3 M. Une partie du plutonium triva-

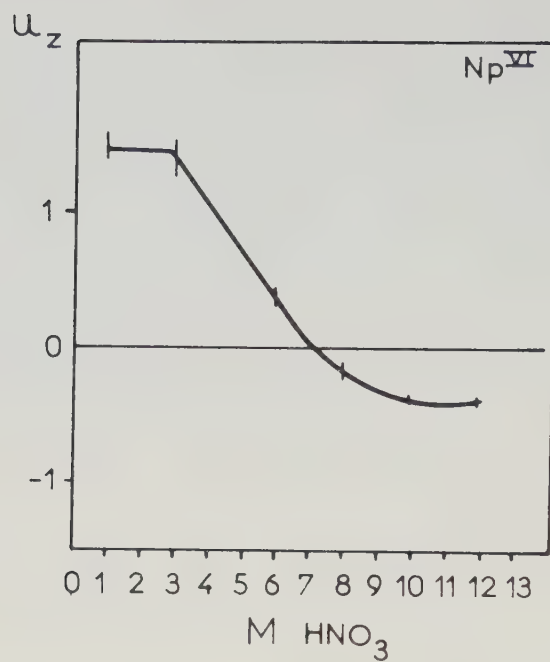


Fig. 35 - Courbe de mobilité de Np^{VI}
en milieu HNO_3

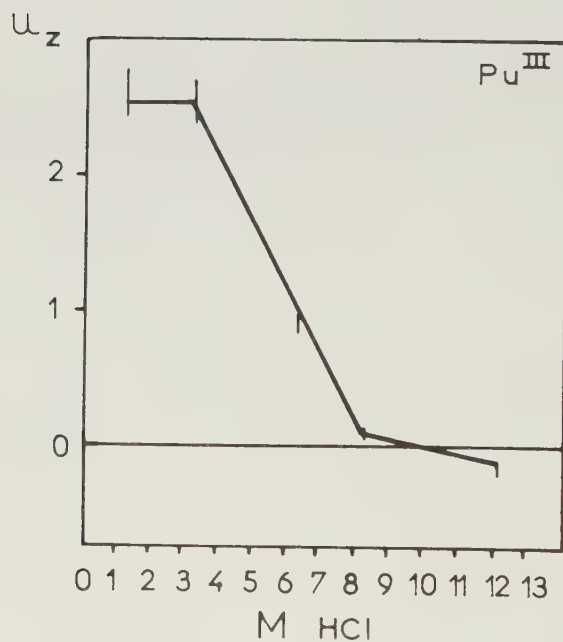


Fig. 36 - Courbe de mobilité de Pu^{III}
en milieu HCl

lent existe sous forme d'un chloro-complexe anionique dans les solutions HCl 10 à 12 M (Fig. 37). Au cours de leurs expériences d'électromigration sur les solutions HCl 10 M de Pu^{III} , McLANE et col. ont, eux aussi, mis en évidence une migration anodique du plutonium [80]. De leur côté GEL' MAN et col. ont signalé l'existence d'anions dans les solutions de Pu^{III} HCl 12 M [20].

2° - Plutonium-IV :

a) La décroissance de u_z en fonction de l'augmentation de la concentration de l'acide chlorhydrique révèle une complexation importante des ions Pu^{4+} par les ions chlorures (Fig. 38, A). Les complexes formés jusqu'à HCl 7,5 M sont cationiques, puisque u_z est positif pour $1 \text{ M} < [\text{HCl}] < 7,5 \text{ M}$.

Aux molarités chlorhydriques supérieures, Pu^{IV} se comporte comme un anion. Ce résultat a déjà été établi par les expériences d'électromigration de McLANE et col. [80] d'après lesquelles GEL' MAN a conclu à la formation des anions PuCl_5^- et PuCl_6^{2-} [20].

b) L'existence prédominante du complexe $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}$, établie par HINDMAN [81], dans les solutions nitriques de Pu^{IV} de concentration en HNO_3 inférieure à environ 4 M, se traduit par un palier sur la courbe de mobilité électrophorétique correspondant à ce milieu (Fig. 38, B). La décroissance de la fonction $u_z = f([\text{HNO}_3])$ indique ensuite la formation de nouveaux complexes, le plutonium-IV se comportant finalement comme un anion dans les solutions où $[\text{HNO}_3]$ est supérieure à 6,5 M.

Nous avons vu précédemment (Chapitre III, p.64) que Pu^{IV} était extrait par le butanol à partir, des solutions nitriques 3 à 7 M, sous forme d'un complexe ayant même composition stoechiométrique que celui formé par le neptunium-IV dans les mêmes conditions expérimentales. Les va-

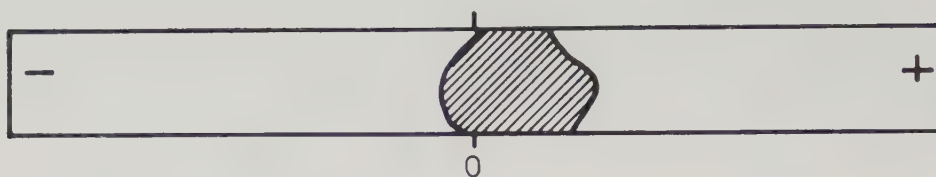


Fig. 37 - Electrophorégramme d'une solution chlorhydrique 12 M de Pu^{III} , montrant le comportement anionique du plutonium.

$E = 8,3 \text{ V.cm}^{-1}$; $t = 90 \text{ mn}$

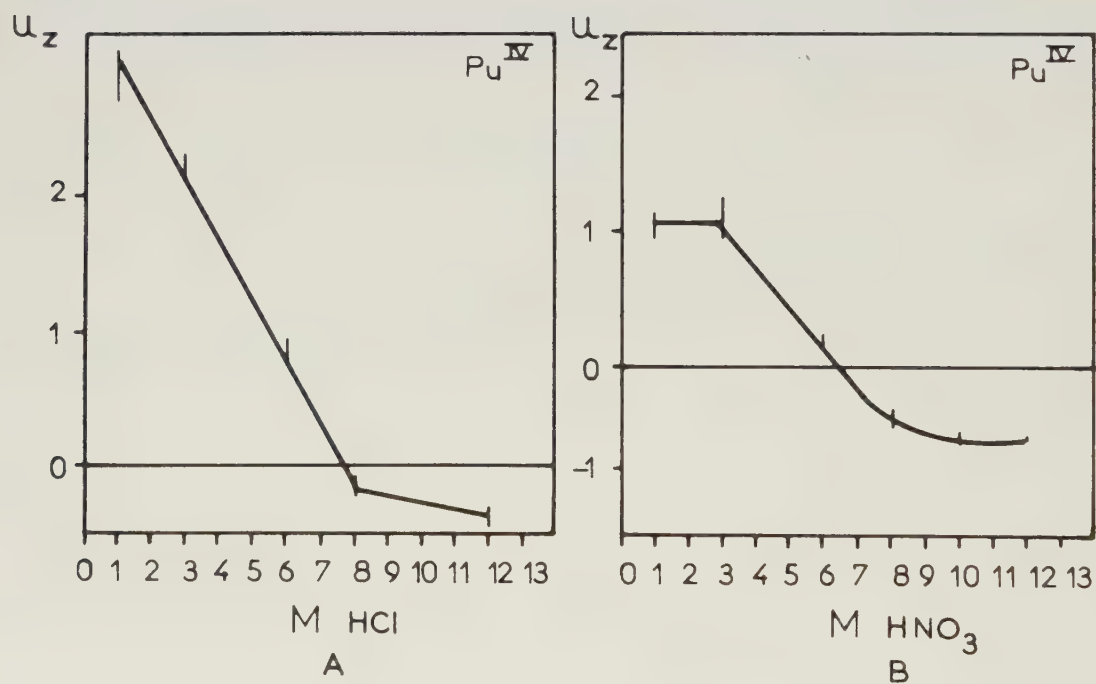


Fig. 38 - Courbes de mobilité de Pu^{IV} en milieux HCl et HNO_3

leurs relativement faibles de la mobilité électrophorétique de Pu^{IV} pour $5 \text{ M} < [\text{HNO}_3] < 7 \text{ M}$ traduisent, effectivement, la présence en quantité notable de l'espèce neutre $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, dans ces solutions [82]. BROTHERS et col. [82] ont suggéré la transformation progressive de cette espèce en $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-$, puis en $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ aux concentrations nitriques supérieures, jusqu'à environ 10 M. Le palier que nous observons sur la courbe de mobilité (Fig. 38, B), pour $10 \text{ M} < [\text{HNO}_3] < 12 \text{ M}$ correspondrait donc à la présence de ce dernier complexe, en quantité prédominante, dans ces solutions. Ce résultat vient confirmer également les travaux de RYAN [75] portant sur la complexation de Pu^{IV} dans l'acide nitrique concentré.

3° - Plutonium-VI :

a) La courbe de mobilité correspondant aux solutions chlorhydriques de Pu^{VI} (Fig. 39, A) rend compte d'une complexation importante du plutonium hexavalent par les ions chlorures, lorsque $[\text{HCl}]$ croît à partir de 1 M. Les espèces anioniques prédominent, dès que la concentration de HCl dépasse 5 M. Ce phénomène a également été observé par migration électrique en phase liquide [81].

b) Dans les mêmes conditions expérimentales, les valeurs de mobilité électrophorétique de Pu^{VI} sont plus élevées en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique (Fig. 39) : l'ion nitrate aurait donc une tendance plus faible que l'ion chlorure à former des complexes avec Pu^{VI} .

Pour $[\text{HNO}_3]$ compris entre 1 et 3 M, u_z est constant et positif, et le spectre d'absorption des solutions de nitrate de plutonyle n'est pas modifié. Dans ces conditions selon KREVINSKYA et col., les ions plutonyles seraient en équilibre avec les complexes $\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$ et $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ [83].

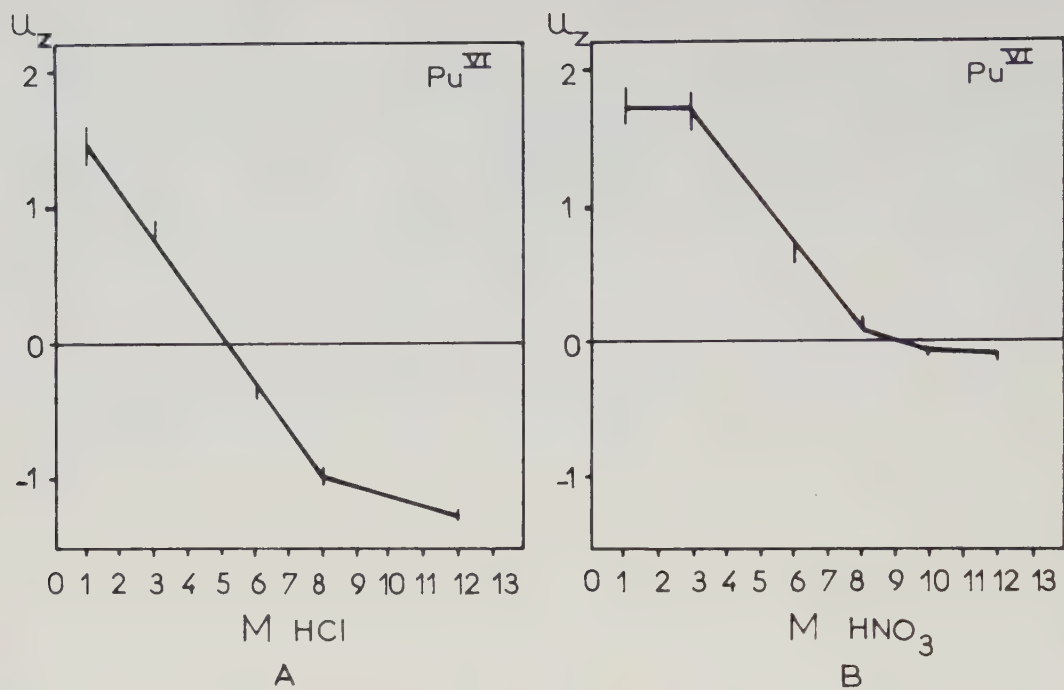


Fig. 39 - Courbes de mobilité de Pu^{VI} en milieux HCl et HNO_3

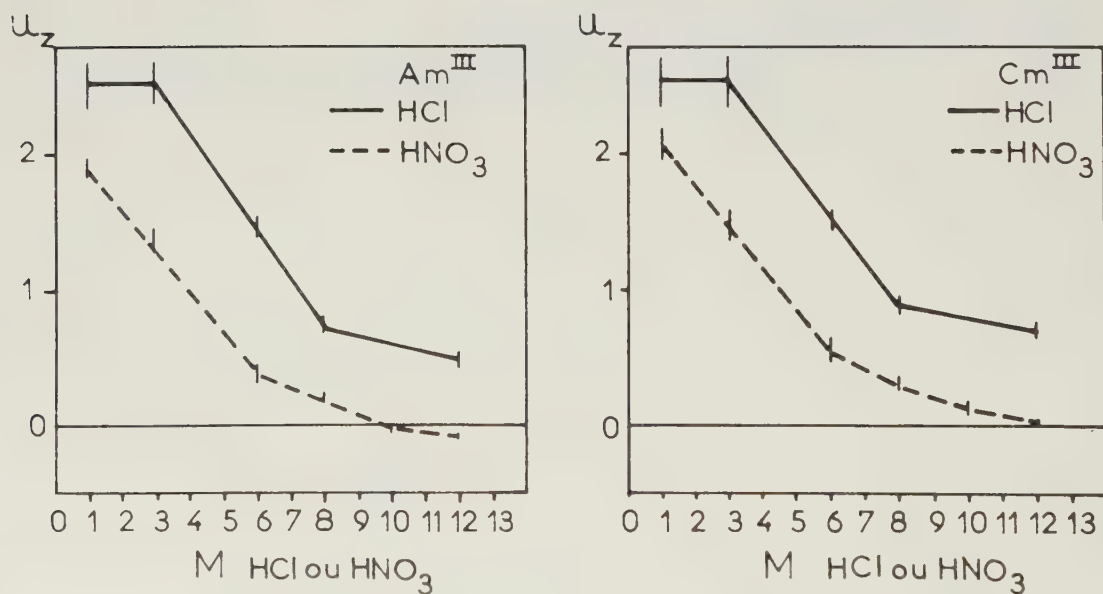


Fig. 40 - Courbes de mobilité de Am^{III} et Cm^{III}
en milieux HCl et HNO_3

Pour $[\text{HNO}_3] > 3 \text{ M}$, u_z décroît lorsque la molarité nitrique augmente et, dès 4 M, le spectre d'absorption des solutions de Pu^{VI} se modifie : l'intensité de la bande d'absorption à 830 m μ diminue, tandis qu'une raie, correspondant aux ions $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ apparaît à 812 m μ [83]. Le plutonium hexavalent est entièrement complexé sous cette forme anionique pour $[\text{HNO}_3] > 10 \text{ M}$. La mobilité électrophorétique, très faible en valeur absolue, négative et sensiblement constante montre qu'il s'agit effectivement d'une espèce anionique caractérisée par un rapport $\frac{Z}{r}$ peu élevé.

VI - AMERICIUM -III et CURIUM-III :

Les comportements électrophorétiques de Am^{III} et Cm^{III} sont très voisins et montrent que la tendance respective de ces deux éléments trivalents à former des complexes est toujours plus importante avec les ions nitrates qu'avec les ions chlorures. En effet, si l'on considère les figures 40, A et 40, B, on constate que l'on a toujours pour ces deux éléments :

$$(u_z)_{\text{HCl}} > (u_z)_{\text{HNO}_3}$$

Dans le domaine de concentrations HCl 1-3M, les ions Am^{3+} et Cm^{3+} sont caractérisés par les valeurs élevées, positives et constantes de leurs mobilités électrophorétiques respectives. Au contraire, en milieu nitrique, la décroissance importante de la fonction $u_z = f([\text{HNO}_3])$ traduit, même à faible acidité, une complexation de l'américium et du curium trivalents par les ions nitrates.

Nos expériences confirment, d'une part, les études spectrophotométriques de YAKOVLEV et col. [84] et, d'autre part, les recherches de McLANE en électromigration [81].

En milieu nitrique concentré ($[\text{HNO}_3] \geq 10 \text{ M}$), seul l'américium se comporte comme un anion. Bien que les potentiels ioniques de Am^{III} et

Cm^{III} soient sensiblement identiques, les mobilités électrophorétiques respectives de ces deux éléments s'établissent dans un ordre indiquant que la tendance à la complexation de l'américium par les ions NO_3^- est plus importante que celle du curium par ces mêmes ions. ADAR et col. [85] sont arrivés à une conclusion identique par des expériences d'échange entre des solutions LiNO_3 d'américium et de curium, et la résine anionique DOWEX-I.

VII - DISCUSSION ET CONCLUSIONS :

Si la complexation des éléments de la septième période de la classification périodique était liée uniquement à leur charge et à leur rayon, c'est à dire aux valeurs de potentiel ionique [86], leur tendance à donner des complexes avec les ions Cl^- et NO_3^- devrait toujours s'établir dans l'ordre suivant :



D'autre part, pour un même état de valence, les ions nitrates devraient être moins complexants que les ions chlorures puisque, à charge égale, ils ont respectivement pour rayon 2,3 et 1,81 Å [20]. En fait, on sait que les propriétés chimiques des éléments cis- et trans-uraniens ne dépendent pas toujours de leurs charges et dimensions ioniques [20, 58].

A ce sujet, nos expériences d'électrophorèse conduisent à différentes remarques, en ce qui concerne la tendance relative des ions des éléments 90 à 96 que nous avons étudiés, à former des complexes avec les anions Cl^- et NO_3^- .

Pour les éléments trivalents (Pu^{III} , Am^{III} , Cm^{III}) et tétravalents (Th^{IV} , Pu^{IV} , Np^{IV}), la comparaison des variations des mobilités électrophorétiques en fonction des concentrations en HCl ou HNO_3 montre que leur aptitude à la complexation est plus grande avec les ions nitrates qu'avec les

ions chlorures. Cet ordre est inversé dans le cas des éléments hexavalents (U^{VI} et Pu^{VI}). Cette inversion a d'ailleurs été constatée en utilisant d'autres méthodes d'investigation [20, 58] et peut s'expliquer, selon HINDMAN [87], en tenant compte de la polarisabilité très élevée de l'ion nitrate qui est due à sa structure. En effet, par suite de la localisation d'une charge négative sur les atomes d'oxygène, le rayon "efficace" de NO_3^- serait inférieur à son rayon "géométrique" et la tendance relative des ions chlorures et nitrates à former des complexes s'établirait effectivement dans l'ordre :

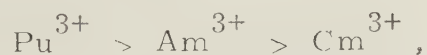


Dans ces conditions, pour expliquer le phénomène inverse qui se produit dans le cas des éléments hexavalents, HINDMAN fait intervenir un empêchement stérique par répulsion électrostatique des atomes d'oxygène entre les ions MO_2^{2+} et NO_3^- [87].

En nous basant sur la pente des courbes de mobilité électrophorétique et sur l'apparition du caractère anionique (Tableau XIV), nous constatons que, si l'aptitude des éléments tétravalents à former des complexes avec les ions chlorures et nitrates s'établit bien dans l'ordre des potentiels ioniques :



celle des ions trivalents Pu^{3+} , Am^{3+} et Cm^{3+} , en milieu HCl, est dans l'ordre inverse :



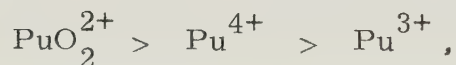
ordre que nous retrouvons également pour Am^{3+} et Cm^{3+} en milieu HNO_3 où nous n'avons pu étudier Pu^{III} à cause de son instabilité en présence d'ions nitrates.

Cette anomalie de comportement des éléments trivalents a été également observée par DIAMOND, STREET et SEABORG [79], au cours d'expériences sur colonnes de résine échangeuse de cations en milieu HCl concentré. Ils ont expliqué ce phénomène en admettant la formation de liaisons covalentes avec les ions Cl^- par hybridation des orbitales 5 f des ions M^{3+} . Dans ces conditions, seul le rayon "géométrique" de l'ion intervient et la tendance de Am^{III} et Cm^{III} à former des complexes, plus importante avec les ions nitrates qu'avec les ions chlorures, est en accord avec les règles de FAJANS [87].

Enfin, si nous comparons nos résultats d'électrophorèse pour différents états d'oxydation du plutonium, nous vérifions que la tendance relative des ions correspondants à former des anions avec NO_3^- suit bien l'ordre des potentiels ioniques :



mais par contre, avec les ions Cl^- , on a :



et pour l'uranium :



Cette inversion a déjà été signalée par HINDMAN [87] pour le plutonium, mais elle reste encore inexpliquée.

En résumé, nos expériences confirment l'ensemble des observations faites jusqu'à ce jour sur le comportement, en milieux chlorhydrique et nitrique, des éléments considérés dans ce mémoire.

TABLEAU XII

Mobilités électrophorétiques des éléments de numéro atomique

90 à 96 en milieu HCl, sur membrane d'acétate de cellulose.

(La mobilité est exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-4}$)(Température : $5^\circ\text{C} \pm 1$)

Elément	Mobilité u_z dans HCl				
	1 M	3 M	6 M	8 M	12 M
Th^{IV}	+ 2,330 ($\pm 0,170$)	+ 1,740 ($\pm 0,120$)	+ 1,170 ($\pm 0,065$)	+ 0,536 ($\pm 0,026$)	+ 0,477 ($\pm 0,043$)
Pa^{V}	+ 1,335 * ($\pm 0,065$)	+ 0,820 * ($\pm 0,085$)	+ 0,084 * ($\pm 0,030$)	+ 0,390 * ($\pm 0,034$)	- 0,447 * ($\pm 0,042$)
U^{IV}	+ 1,950 ($\pm 0,160$)	+ 1,600 ($\pm 0,120$)	+ 1,010 ($\pm 0,060$)	+ 0,363 ($\pm 0,043$)	+ 0,118 ($\pm 0,028$)
U^{VI}	+ 1,370 ($\pm 0,110$)	+ 0,700 ($\pm 0,070$)	- 0,019 ($\pm 0,020$)	- 0,800 ($\pm 0,055$)	- 0,895 ($\pm 0,030$)
Np^{IV}	+ 2,270 ($\pm 0,100$)	+ 1,570 ($\pm 0,100$)	+ 1,000 ($\pm 0,065$)	+ 0,222 ($\pm 0,037$)	- 0,100 ($\pm 0,050$)
Np^{V}	+ 1,330 ($\pm 0,040$)	+ 0,575 ($\pm 0,062$)	- 0,342 ($\pm 0,040$)	- 1,160 ($\pm 0,050$)	
Np^{VI}	+ 1,340 ($\pm 0,070$)	+ 0,575 ($\pm 0,059$)	- 0,487 ($\pm 0,046$)	- 1,130 ($\pm 0,070$)	- 1,370 ($\pm 0,060$)
Pu^{III}	+ 2,610 ($\pm 0,190$)	+ 2,520 ($\pm 0,160$)	+ 0,865 ($\pm 0,060$)	+ 0,089 ($\pm 0,030$)	- 0,179 ($\pm 0,035$)
Pu^{IV}	+ 2,880 ($\pm 0,200$)	+ 2,200 ($\pm 0,130$)	+ 0,865 ($\pm 0,060$)	- 0,121 ($\pm 0,030$)	- 0,356 ($\pm 0,034$)
Pu^{VI}	+ 1,500 ($\pm 0,140$)	+ 0,865 ($\pm 0,085$)	- 0,340 ($\pm 0,040$)	- 0,960 ($\pm 0,060$)	- 1,240 ($\pm 0,200$)
Am^{III}	+ 2,540 ($\pm 0,190$)	+ 2,520 ($\pm 0,160$)	+ 1,450 ($\pm 0,080$)	+ 0,726 ($\pm 0,054$)	+ 0,474 ($\pm 0,029$)
Cm^{III}	+ 2,540 ($\pm 0,190$)	+ 2,560 ($\pm 0,200$)	+ 1,530 ($\pm 0,030$)	+ 0,890 ($\pm 0,060$)	+ 0,712 ($\pm 0,029$)
* Formation d'une comète					

TABLEAU XIII

Mobilités électrophorétiques des éléments de numéro atomique
90 à 96 en milieu HNO_3 , sur membrane d'acétate de cellulose.

(La mobilité est exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^{-4}$)

(Température = $5^\circ\text{C} \pm 1$)

Elément	Mobilité u_z dans HNO_3					
	1 M	3 M	6 M	8 M	10 M	12 M
Th^{IV}	+ 1,739 (+ 0,124)	+ 1,797 (+ 0,154)	+ 0,434 (+ 0,074)	- 0,172 (+ 0,034)	- 0,277 (+ 0,017)	- 0,416 (+ 0,034)
Pa^{V}	0,000 * + 1,464 +	0,000 * + 1,077 +	0,000 * + 0,450 +	- 0,203 (+ 0,030)	- 0,196 (+ 0,009)	- 0,202 (+ 0,029)
U^{VI}	+ 1,579 (+ 0,114)	+ 1,367 (+ 0,124)	+ 0,460 (+ 0,075)	0,000 (+ 0,040)	- 0,170 (+ 0,020)	- 0,200 (+ 0,020)
Np^{IV}	+ 1,374 (+ 0,135)	+ 1,027 (+ 0,114)	+ 0,267 (+ 0,057)	- 0,227 (+ 0,034)	- 0,380 (+ 0,020)	- 0,472 (+ 0,036)
Np^{V}	+ 1,024 (+ 0,114)	+ 0,837 (+ 0,104)	+ 0,141 (+ 0,057)	- 0,170 (+ 0,040)		
Np^{VI}	+ 1,504 (+ 0,100)	+ 1,397 (+ 0,134)	+ 0,399 (+ 0,059)	- 0,170 (+ 0,040)	- 0,382 (+ 0,015)	- 0,388 (+ 0,033)
Pu^{IV}	+ 1,029 (+ 0,114)	+ 1,152 (+ 0,119)	+ 0,190 (+ 0,055)	- 0,395 (+ 0,040)	- 0,500 (+ 0,020)	- 0,550 (+ 0,020)
Pu^{VI}	+ 1,734 (+ 0,144)	+ 1,707 (+ 0,144)	+ 0,659 (+ 0,069)	+ 0,110 (+ 0,042)	- 0,052 (+ 0,018)	- 0,122 (+ 0,036)
Am^{III}	+ 1,914 (+ 0,124)	+ 1,367 (+ 0,124)	+ 0,340 (+ 0,050)	+ 0,165 (+ 0,050)	- 0,030 (+ 0,015)	- 0,090 (+ 0,005)
Cm^{III}	+ 2,074 (+ 0,124)	+ 1,467 (+ 0,134)	+ 0,550 (+ 0,050)	+ 0,280 (+ 0,050)	+ 0,130 (+ 0,020)	+ 0,020 (+ 0,005)
* Formation d'une comète ; + Mobilité de l'extrémité de la comète						

TABLEAU XIV

Concentrations molaires de HCl et de HNO₃ au-delà desquelles
les éléments du thorium au curium sont à l'état d'anions.

Elément	Concentrations molaires	
	HCl	HNO ₃
Th ^{IV}	(cation)	7,5
Pa ^V	6,0	8,0
U ^{IV}	(cation)	-
U ^{VI}	5,5	8,0
Np ^{IV}	10,0	7,0
Np ^V	4,5	7,0
Np ^{VI}	-	7,2
Pu ^{III}	9,5	-
Pu ^{IV}	7,5	6,5
Pu ^{VI}	5,5	9,0
Am ^{III}	(cation)	10,0
Cm ^{III}	(cation)	(cation)

CHAPITRE V

APPLICATIONS ANALYTIQUES

Les mesures systématiques de R_f et de mobilités électrophorétiques que nous avons effectuées, nous ont permis de déterminer les conditions expérimentales de nombreuses séparations microanalytiques nouvelles des éléments cis- et trans-uraniens et d'élargir, ainsi, le champ d'application de la chromatographie sur papier et de l'électrophorèse, en chimie minérale et en radiochimie.

Afin de faciliter l'utilisation de ces résultats, nous avons groupé, dans un tableau synoptique - 'Tableau XV - les principales séparations que nous avons réalisées à partir de mélanges des éléments du thorium au curium pris deux à deux. Ces données permettent, par la suite, de déterminer les conditions expérimentales optimales pour des analyses plus complexes dont voici, d'ailleurs, quelques exemples :

- On peut séparer aisément, par chromatographie sur papier, Th^{IV} - U^{VI} - Pu^{IV} - Am^{III} (ou Cm^{III}), en utilisant, pour développer les chromatogrammes, un mélange, à parts égales, de n-butanol et d'acide nitrique 12 M (Fig. 41). La durée du développement est de 20 heures environ.

- Pu^{IV} - Am^{III} - Cm^{III} peuvent être séparés en 6 heures par électrophorèse en milieu HNO_3 10 M, dans un champ électrique de $8,0 \text{ V.cm}^{-1}$.

Nous reproduisons, Fig. 42, un radioélectrophorégramme correspondant à une séparation de ce type. Sur cette figure qui représente le résultat expérimental brut, l'américium, bien qu'engagé dans un complexe anionique ($u_z = -0,03$ pour HNO_3 10 M), se trouve dans la région cathodique, car il a été entraîné par le flux hydrodynamique et l'électroosmose dont la vitesse résultante est supérieure à la vitesse de déplacement de Am^{III} sous l'effet du champ électrique.

- Il est souvent possible de séparer un isotope radioactif de son descendant. C'est le cas, par exemple, des séparations électrophorétiques $^{237}\text{Np} - ^{233}\text{Pa}$ et $^{242}\text{Cm} - ^{238}\text{Pu}$ (Fig. 43).

Les séparations chromatographiques et électrophorétiques thorium-protactinium présentent un grand intérêt pour la détermination de traces de ^{232}Th selon les techniques d'analyse par activation. On sait, en effet, que le thorium-232 ($T = 1,39 \cdot 10^{10}$ a.) donne par réaction (n, γ) du thorium-233 ($T = 23,5$ mn) qui se transforme par émission β^- en ^{233}Pa ($T = 27,4$ j.).

Enfin, une application particulièrement intéressante de nos recherches concerne la séparation et la détermination des états de valence des éléments du groupe des "uranides". Il est possible, en effet de caractériser et éventuellement de doser, dans une solution, un élément dans un état de valence donné en présence de traces de ce même élément à un degré d'oxydation différent. Dans ce but, l'électrophorèse et la chromatographie sur papier se prêtent particulièrement bien à la comparaison de différentes solutions par l'étude simultanée de leurs comportements électrophorétiques ou chromatographiques respectifs, dans des conditions expérimentales identiques. De plus, en associant à ces deux méthodes, la détection par réactions colorées étudiée au Chapitre II, il est possible de caractériser les états de valence du neptunium et du plutonium dans un domaine de concentrations où les techniques spectrophotométriques ne sont plus applicables (Fig. 44).

Une fois séparés, les éléments peuvent être dosés par colorimétrie ou mesure de leur radioactivité, soit après élution, soit directement sur les chromatogrammes ou les électrophorégrammes après avoir effectué des étalonnages convenables.

L'électrophorèse et la chromatographie sur papier se sont avérées des méthodes excellentes pour la séparation et éventuellement le dosage des éléments cis- et trans-uraniens à l'échelle microanalytique. D'autre part, nos résultats de chromatographie sur papier peuvent servir à l'élaboration de séparations des éléments 90 à 96 par chromatographie de partage sur colonnes de poudre de cellulose. Quant à la résolution excellente que nous avons obtenue en électrophorèse, elle pourrait encore être améliorée par l'utilisation de champs électriques plus intenses (électrophorèse à haute tension $E > 50 \text{ V.cm}^{-1}$).

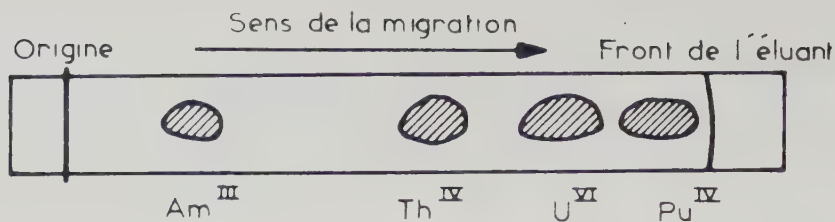


Fig. 41 - Séparation Th^{IV} - U^{VI} - Pu^{IV} - Am^{III} par chromatographie sur papier à l'aide de l'éluant (1 : 1) n-butanol + HNO_3 12M

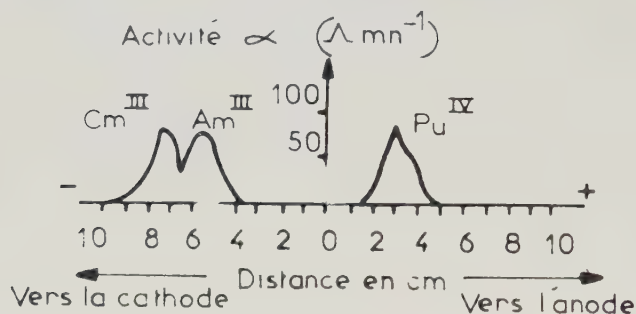


Fig. 42 - Séparation Pu^{IV} - Am^{III} - Cm^{III} , par électrophorèse en milieu HNO_3 10 M. — $E = 8,0 \text{ V.cm}^{-1}$; $t = 6 \text{ h}$.

(Il n'est pas tenu compte, sur cette figure, des corrections de flux hydrodynamique et d'électroosmose)

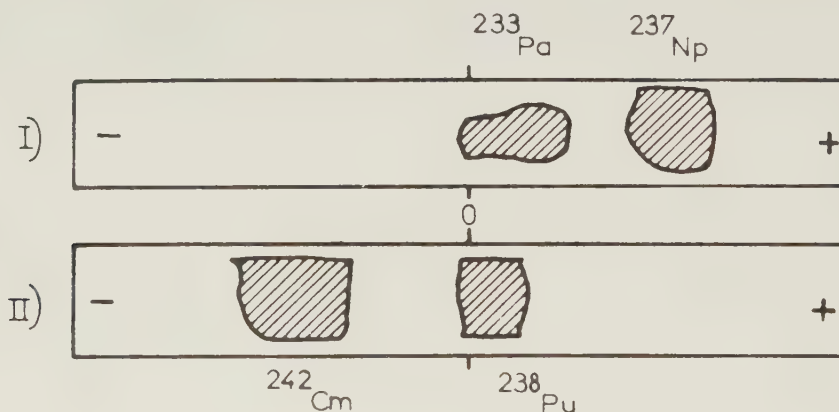


Fig. 43 - Séparation de ^{237}Np et ^{242}Cm de leurs descendants, par électrophorèse en milieu HCl 8 M

$E = 6,5 \text{ V.cm}^{-1}$; $t = 90 \text{ mn}$

I) ^{237}Np - ^{233}Pa ; II) ^{242}Cm - ^{238}Pu

(Il n'est pas tenu compte sur cette figure des corrections de flux hydrodynamique et d'électroosmose)

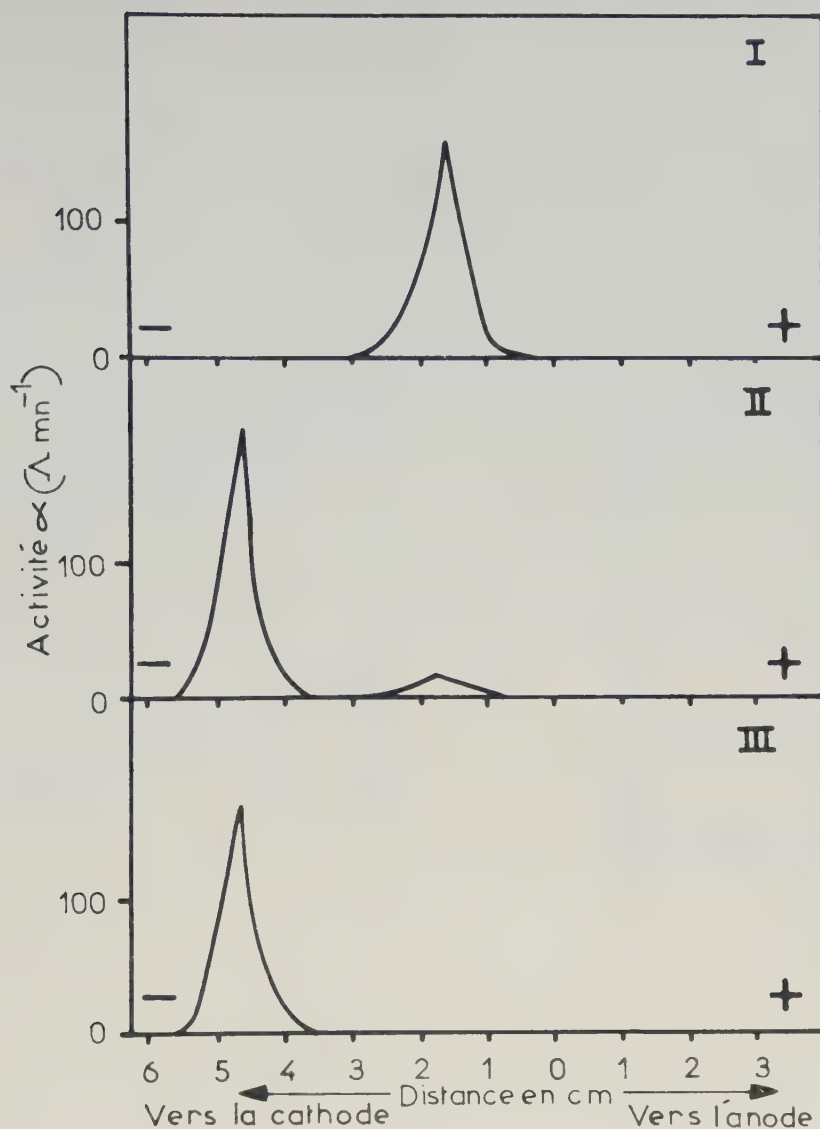


Fig. 44 - Caractérisation de traces de neptunium-V
dans une solution HCl 3M de neptunium-IV
par électrophorèse.

I : solution témoin HCl 3M de Np^{V} , exempte de Np^{IV}

II : solution HCl 3M de Np^{IV} (env. 10^{-4}M) renfermant des traces de Np^{V}

III : solution témoin HCl 3M de Np^{IV} , exempte de Np^{V}

Electrolyte : HCl 3M ; $E = 7,8 \text{ V.cm}^{-1}$; $t = 43 \text{ mn}$

TABLEAU XV

Séparations des éléments de numéro atomique 90 à 96
par chromatographie sur papier
et par électrophorèse sur membrane d'acétate de cellulose
en milieux HCl et HNO₃

Eléments à séparer	Electrophorèse Nature et titre de la solution aqueuse utilisée comme électrolyte	Chromatographie sur papier à l'aide de mélanges (1:1) d'un alcool et d'une solution aqueuse d'acide	
		Nature et titre de la solution aqueuse d'acide	Alcool utilisé
Th ^{IV} - Pa ^V	HCl 1 M à 12 M ou HNO ₃ 12 M	HCl < 4 M	méthanol ou éthanol
Th ^{IV} - U ^{VI}	HCl 1 M à 12 M	HCl $\begin{cases} > 8 \text{ M} \dots\dots\dots \\ > 6 \text{ M} \dots\dots\dots \\ > 1 \text{ M} \dots\dots\dots \end{cases}$ ou HNO ₃ $\begin{cases} 4 \text{ M à } 6 \text{ M} \dots\dots\dots \\ 1 \text{ M à } 12 \text{ M} \dots\dots\dots \end{cases}$	méthanol éthanol n-butanol éthanol n-butanol
Th ^{IV} - Np ^{IV}	HCl 12 M	HCl 12 M $\dots\dots\dots$ ou HNO ₃ $\begin{cases} 8 \text{ M} \dots\dots\dots \\ > 8 \text{ M} \dots\dots\dots \end{cases}$	n-butanol éthanol n-butanol
Th ^{IV} - Np ^V	HCl 1 M à 3 M ou HNO ₃ 3 M	HNO ₃ > 12 M $\dots\dots\dots$	n-butanol
Th ^{IV} - Pu ^{III}	HCl 9 M à 12 M	HNO ₃ 8 M $\dots\dots\dots$	éthanol
Th ^{IV} - Pu ^{IV}	HCl 8 M à 12 M ou HNO ₃ 1 M à 3 M	HNO ₃ $\begin{cases} 6 \text{ M à } 8 \text{ M} \dots\dots\dots \\ > 6 \text{ M} \dots\dots\dots \end{cases}$	éthanol n-butanol
Th ^{IV} - Pu ^{VI}	HCl 8 M à 12 M	HNO ₃ $\begin{cases} 6 \text{ M à } 8 \text{ M} \dots\dots\dots \\ > 6 \text{ M} \dots\dots\dots \end{cases}$	éthanol n-butanol

TABLEAU XV (Suite)

Éléments à séparer	Electrophorèse Nature et titre de la solution aqueuse utilisée comme électrolyte	Chromatographie sur papier à l'aide de mélanges (1:1) d'un alcool et d'une solution aqueuse d'acide	
		Nature et titre de la solution aqueuse d'acide	Alcool utilisé
$\text{Th}^{\text{IV}} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HNO_3 8 M à 12 M	$\text{HNO}_3 \begin{cases} 14 \text{ M} \dots\dots \\ 8 \text{ M} \dots\dots \\ > 8 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$	$\begin{cases} \text{éthanol} \\ \text{méthanol} \\ \text{n-butanol} \end{cases}$
$\text{Pa}^{\text{V}} - \begin{cases} \text{U}^{\text{IV}} \text{ ou } \text{VI} \\ \text{Np}^{\text{IV}} \text{ ou } \text{V} \\ \text{Pu}^{\text{III, IV, VI}} \\ \text{Am}^{\text{III}} \text{ ou } \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$		$\text{HCl} < 4 \text{ M} \dots\dots\dots$	$\begin{cases} \text{méthanol} \\ \text{ou} \\ \text{éthanol} \end{cases}$
$\text{Pa}^{\text{V}} - \text{U}^{\text{VI}}$	HCl 8 M à 12 M	HCl 2 M à 5 M ...	n-butanol
$\text{Pa}^{\text{V}} - \text{Np}^{\text{V}}$	HCl 8 M		
$\text{Pa}^{\text{V}} - \text{Np}^{\text{IV}} \text{ ou } \text{VI}$	HNO_3 10 M à 12 M		
$\text{Pa}^{\text{V}} - \text{Pu}^{\text{III}} \text{ ou } \text{IV}$	HCl 1 M à 6 M		
$\text{Pa}^{\text{V}} - \text{Pu}^{\text{IV}}$	HNO_3 9 M à 12 M		
$\text{Pa}^{\text{V}} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HCl 1 M à 12 M ou HNO_3 8 M		
$\text{U}^{\text{IV}} - \text{U}^{\text{VI}}$	HCl 3 M à 12 M	$\text{HCl} \begin{cases} > 5 \text{ M} \dots\dots\dots \\ > 2 \text{ M} \dots\dots\dots \\ > 1 \text{ M} \dots\dots\dots \end{cases}$	$\begin{cases} \text{méthanol} \\ \text{éthanol} \\ \text{n-butanol} \end{cases}$

TABLEAU XV (Suite)

Eléments à séparer	Electrophorèse Nature et titre de la solution aqueuse utilisée comme électrolyte	Chromatographie sur papier à l'aide de mélanges (1:1) d'un alcool et d'une solution aqueuse d'acide	
		Nature et titre de la solution aqueuse d'acide	Alcool utilisé
$U^{IV} - Pu^{IV} \text{ ou } VI$	HCl 12 M	HCl 12 M	n-butanol
$U^{IV} - Np^V$	HCl 1 M		
$U^{IV} - \begin{cases} Am^{III} \\ \text{ou} \\ Cm^{III} \end{cases}$	HCl 3 M ou 12 M		
$U^{VI} - Np^{IV}$	HCl 6 M à 12 M ou HNO_3 12 M	$HCl \begin{cases} > 5 \text{ M} \dots\dots \\ > 4 \text{ M} \dots\dots \\ > 1 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$ ou $HNO_3 \begin{cases} 4 \text{ M à } 6 \text{ M} \dots\dots \\ > 12 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$	méthanol éthanol n-butanol éthanol n-butanol
$U^{VI} - Np^V$		HCl 2 M	$\begin{cases} \text{éthanol} \\ \text{n-butanol} \end{cases}$
$U^{VI} - Np^{VI}$	HNO_3 12 M		
$U^{VI} - Pu^{III}$	HCl 1 M à 12 M	$HCl \begin{cases} > 4 \text{ M} \dots\dots \\ 2 \text{ M à } 10 \text{ M} \dots\dots \\ > 1 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$	méthanol éthanol n-butanol
$U^{VI} - Pu^{IV}$	HCl 1 M à 12 M ou HNO_3 8 M à 12 M	$HCl \begin{cases} 4 \text{ M à } 10 \text{ M} \dots\dots \\ < 10 \text{ M} \dots\dots \\ < 8 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$ ou $HNO_3 \begin{cases} 3 \text{ M} \dots\dots \\ 12 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$	méthanol éthanol n-butanol éthanol n-butanol
$U^{VI} - Pu^{VI}$		$HCl \begin{cases} 4 \text{ M à } 10 \text{ M} \dots\dots \\ 12 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$	méthanol n-butanol
$Np^{IV} - Pu^{IV} \text{ ou } VI$		HCl 12 M	n-butanol

TABLEAU XV (fin)

Eléments à séparer	Electrophorèse Nature et titre de la solution aqueuse utilisée comme électrolyte	Chromatographie sur papier à l'aide de mélanges (1:1) d'un alcool et d'une solution aqueuse d'acide	
		Nature et titre de la solution aqueuse d'acide	Alcool utilisé
$\text{Np}^{\text{IV}} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HCl 1 M à 12 M		
$\text{Np}^{\text{V}} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HCl 1 M à 8 M		
$\text{Np}^{\text{VI}} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HNO_3 8 M à 12 M		
$\text{Pu}^{\text{III}} - \text{Pu}^{\text{IV}} \text{ ou } \text{Pu}^{\text{VI}}$		HNO_3 6 M ou HCl 12 M	éthanol n-butanol
$\text{Pu}^{\text{III}} \text{ ou } \text{IV} - \text{Pu}^{\text{VI}}$	HCl 1 M à 12 M		
$\text{Pu}^{\text{III}} \text{ ou } \text{IV} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HCl 8 M à 12 M		
$\text{Pu}^{\text{IV}} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HCl 6 M à 12 M ou HNO_3 1 M ou 8 à 12 M	$\text{HNO}_3 \begin{cases} > 12 \text{ M} \dots\dots \\ 5 \text{ M} \text{ à } 8 \text{ M} \cdot \\ > 5 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$	méthanol éthanol n-butanol
$\text{Pu}^{\text{VI}} - \begin{cases} \text{Am}^{\text{III}} \\ \text{ou} \\ \text{Cm}^{\text{III}} \end{cases}$	HCl 1 M à 12 M	$\text{HNO}_3 \begin{cases} > 12 \text{ M} \dots\dots \\ 5 \text{ M} \text{ à } 8 \text{ M} \cdot \\ > 5 \text{ M} \dots\dots \end{cases}$	méthanol éthanol n-butanol
$\text{Am}^{\text{III}} - \text{Cm}^{\text{III}}$	HNO_3 10 M		

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus au cours de ce travail portent sur les points suivants :

1. Caractérisation des états de valence du neptunium et du plutonium à l'aide de réactions colorées.

Afin de caractériser les états d'oxydation du neptunium et du plutonium sur les chromatogrammes et les électrophorégrammes, nous avons étudié plus d'une trentaine de réactifs parmi les plus couramment utilisés, pour la révélation des éléments par formation de composés colorés. Nos recherches ont porté sur Np^{IV} , Np^{V} , Np^{VI} , Pu^{III} , Pu^{IV} et Pu^{VI} . Pour les réactions positives, nous avons déterminé la sensibilité et précisé, par comparaison avec une échelle étalon de teintes, la couleur obtenue.

a) Les réactions spécifiques des états d'oxydation du neptunium et du plutonium ont lieu en milieu acide :

- l'alizarine en solution alcoolique à 0,1 % permet de caractériser le neptunium tétravalent comme d'ailleurs l'alizarine sulfonate de sodium. Cependant, ce dernier réactif est moins spécifique, puisqu'il réagit, en outre, faiblement avec Pu^{IV} et Pu^{VI} ;

- l'arsenazo-I et le thorin-I sont des réactifs très sensibles de la valence IV du neptunium et du plutonium ;

- le diphenylcarbazide révèle spécifiquement le neptunium et le plutonium hexavalents.

b) En milieu ammoniacal, un grand nombre de réactifs donnent des réactions colorées avec le neptunium et le plutonium, mais elles ne sont pas spécifiques des états d'oxydation. Par ailleurs, on observe des fluorescences en lumière ultraviolette, en particulier lorsque Np^{IV} , Np^{V} , Np^{VI} , Pu^{III} et Pu^{IV} et Pu^{VI} sont révélés par le chromazurol-S, l'arsenazo-I, le 4, 2-pyridyl-azo-résorcinol et le violet de pyrocathéchol. L'acide kojique donne une fluorescence avec Pu^{VI} .

c) Certaines réactions colorées sont si sensibles qu'elles peuvent être utilisées plus simplement, pour révéler des radioisotopes à vie longue, qu'une mesure de radioactivité. Ainsi, le thorin-I permet de révéler sur un chromatogramme, les mêmes quantités de l'isotope de masse 237 du neptunium à l'état tétravalent, soit environ $10^{-2} \mu\text{g par mm}^2$, que la mesure directe de sa radioactivité alpha. Le 4, 2-pyridyl-azo-résorcinol et le 1, 2-pyridyl-azo-naphtol sont également bien adaptés au cas du neptunium et aussi du plutonium.

2. Chromatographie sur papier des éléments 90 à 96.

En utilisant comme éluants des mélanges à parts égales de solutions aqueuses de HCl ou de HNO_3 et d'alcools - méthanol, éthanol et n-butanol - nous avons étudié le comportement chromatographique des éléments 90 à 96 et complété ainsi certains travaux de chromatographie sur papier des ions minéraux.

a) Les R_f les plus élevés sont observés pour les ions fortement complexés dans le cas de solvants relativement peu polaires tels que le n-butanol.

Nous avons vérifié qu'il existe, dans ces conditions, une relation linéaire entre le R_M et le logarithme de la concentration en acide de l'éluant. Cette étude nous a permis d'établir que la constitution des complexes nitriques formés par Np^{IV} et Pu^{IV} , en milieu HNO_3 3 à 6 M, est identique.

b) Nous avons noté pour Np^V , Np^{VI} et Pu^{VI} des variations du degré d'oxydation au cours du développement des chromatogrammes.

c) Enfin, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser la chromatographie sur papier pour séparer les uns des autres certains éléments de la septième période de la classification périodique, en particulier, Th^{IV} , U^{VI} , Pu^{IV} et Am^{III} (ou Cm^{III}).

On peut aussi, par cette technique simple, séparer et caractériser par leur R_f différents états de valence des "uranides" en solutions HCl ou HNO_3 . De plus, la chromatographie sur papier permet d'isoler des éléments en filiation radioactive, par exemple : ^{237}Np et ^{233}Pa ; ^{242}Cm et ^{238}Pu .

3. Electrophorèse sur membrane d'acétate de cellulose des éléments 90 à 96.

Afin de déterminer l'influence de la concentration de HCl et de HNO_3 sur la mobilité électrophorétique des éléments 90 à 96, nous avons élaboré une technique d'électrophorèse sur membrane d'acétate de cellulose permettant d'utiliser comme électrolyte des solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou nitrique.

a) Nous avons défini les domaines de concentration en HCl et HNO_3 pour lesquels les éléments considérés présentent un caractère anionique, cationique ou neutre.

A l'état trivalent, Am et Cm ont un comportement cationique dans l'acide chlorhydrique, tandis que Pu^{III} devient anionique à partir de $[HCl] = 10$ M. Dans cet acide, Th^{IV} est toujours cationique et le complexe neutre UCl_4 n'apparaît que dans les solutions concentrées en HCl . Au-delà de $[HCl]$

10 et 7,5 M, Np^{IV} et Pu^{IV} deviennent respectivement anioniques. Le protactinium et le neptunium pentavalents sont à l'état de complexes chargés négativement pour $[\text{HCl}]$ supérieur à environ 5 M. Il en est de même pour U^{VI} et Pu^{VI} à partir de $[\text{HCl}] = 6 \text{ M}$.

En milieu nitrique, Am^{III} est engagé dans un complexe anionique pour $[\text{HNO}_3] = 10 \text{ M}$, tandis que Cm^{III} se comporte toujours comme un cation. Au-delà de $[\text{HNO}_3] = 7 \text{ M}$, Th^{IV} , Np^{IV} et Pu^{IV} migrent vers l'anode. Les espèces anioniques de Pa^{V} et Np^{V} apparaissent respectivement dans l'acide nitrique 8 et 7 M ; à des concentrations nitriques légèrement supérieures, U^{VI} et Pu^{VI} sont à l'état d'anions.

b) Il découle de ces résultats que la tendance des éléments considérés à former des complexes anioniques s'établit dans l'ordre des potentiels ioniques, lorsqu'ils sont à l'état tétravalent. Cet ordre est inversé dans le cas de Pu^{III} , Am^{III} et Cm^{III} en milieu HCl et de Am^{III} et Cm^{III} dans HNO_3 .

Les ions Cl^- sont moins complexants que les ions NO_3^- vis à vis de ces éléments dans leur état d'oxydation III et IV ; on observe le phénomène inverse pour U^{VI} et Pu^{VI} . La complexation des cations Pu^{4+} et PuO_2^{2+} par les ions nitrates suit l'ordre des potentiels ioniques, mais a lieu dans l'ordre inverse s'il s'agit d'ions chlorures.

c) Enfin, comme la chromatographie sur papier, l'électrophorèse sur acétate de cellulose permet de séparer et de caractériser par leur mobilité les éléments 90 à 96. Pour certains de ces éléments, il est aussi possible d'identifier l'état d'oxydation en solution HCl ou HNO_3 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CONSDEN R., GORDON A. H., MARTIN A. J. P.
Biochem. J., 1944, 38, 224
- [2] VON KLOBUSITSKY D. et KÖNIG P.
Arch. exp. Pathol. Pharmacol., 1939, 192, 271
- [3] SATO T. R., DIAMOND H., NORRIS W. P. et STRAIN H. H.
J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 6154
- [4] LEDERER M.
"Progrès récents de la Chromatographie. - 3e partie : Chromatographie sur papier des Radioéléments". Edité par Hermann et Cie, Paris, 1956.
- [5] LEDERER M.
J. Chromatog. 1958, 1, 86
- [6] CLARENCE J.
Rapport C. E. A., R-2877, 1966

- [7] LEDERER M.
"Progrès récents de la Chromatographie. -2e partie : Chimie minérale". - Edité par Hermann et Cie, Paris, 1952
- [8] LEDERER E. et LEDERER M.
"Chromatography". - Edité par Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 2e éd., 1957
- [9] POLLARD F.H. et McOMIE J. F. W.
"Chromatographic methods of Inorganic Analysis". - Edité par Butterworths Scientific Publications, Londres, 1953
- [10] BLASIUS E.
"Chromatographische Methoden in der Analytischen und präparativen Anorganischen Chemie". - Edité par Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1958
- [11] LEDERER M.
"Paper Electrophoresis". - Edité par Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1955
- [12] LEDERER M. et CLANET F.
Chim. Anal., 1961, 43, 540
- [13] BAILEY R. A.
Rapport NAS-NS 3106, 1962
- [14] PUČAR Z.
J. Chromatog., 1960, 4, 261

- [15] BLASIUS E. et PREETZ W.
Chromatog. Rev., 1963, 6, 191
- [16] FINK R. M. et FINK K. F.
Rapport UCLA-30, 1949
- [17] COWAN M. R. et FOREMAN J. K.
Chem. and Ind. (Londres), 1954, 52, 1583
- [18] ENGLISH M. R. et FOREMAN J. K.
Communication VIII-38, "Actas do XVe Congresso Internacional de Quimica pura et aplicada". - Edité par Ramos, Afonso et Moita, L. D. A. S. Vicente de Fora, Lisbonne, 1958
- [19] KELLER C.
J. Chromatog., 1962, 7, 535
- [20] GEL'MAN A. D., MOSKVIN A. I., ZAITSEV L. M., MEFOD'EVA M. P.
"Complex compounds of Transuranic Elements" (Trad. du russe). - Edité par Consultants Bureau, New York, 1962
- [21] SCHUMACHER E. J.
Rapport UCRL - 10624, 1962, 210
- [22] LEDERER M.
Anal. Chim. Acta, 1950, 4, 629
- [23] GUEDES DE CARVALHO R.
Anal. Chim. Acta, 1957, 16, 555
et J. Chromatog., 1960, 4, 353

- [24] MARTIN A. J. P. et SYNGE R. L. M.
Biochem J., 1941, 35, 358
- [25] CREMER E. et MÜLLER R.
Mikrochemie ver Mikrochem. Acta, 1951, 36-37, 553
- [26] MARTIN A. J. P.
"Partition Chromatography", Ann. Rev. Biochem., 1950, 19, 517
- [27] HANES C. S. et ISHERWOOD F. A.
Nature, 1949, 164, 1107
- [28] LEDERER M.
J. Chromatog., 1958, 1, 172
- [29] KERTES A. S.
J. Chim. Phys., 1957, 54, 117
- [30] KERTES A. S.
Anal. Chim. Acta, 1957, 17, 570
- [31] MERKUS F. W. H. M.
Thèse, Amsterdam, 1966
- [32] BATE-SMITH E. C. et WESTALL R. G.
Biochim. Biophys. Acta, 1950, 4, 427
- [33] LEDERER M.
"Metodi di Separazione nella Chimica Inorganica". - Edité par
Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome, p. 109

- [34] BEAULIEU E. E. et DEL SECCO C.
Ann. Biol. Clin. (Paris), 1955, 13, 152
- [35] HAIS I. M. et MACEK K.
"Handbuch der Papier-chromatographie". - Tome I. - Edité par
G. Fischer, Iéna, 1958, p. 133
- [36] TISELIUS A.
Naturwiss. 1950, 37, 25
- [37] McDONALD H. J.
"Ionography". - Edité par The Year Book Publishers, Inc.,
Chicago, 1955
- [38] AUDUBERT R. et DE MENDE S.
"Les principes de l'électrophorèse". - Edité par Presses Univer-
sitaires de France, Paris, 1957
- [39] BIER M.
"Electrophoresis, Theory, Methods and Applications". - Edité
par Academic Press, New York, 1959
- [40] MARTIN H.
Chimia, 1960, 14, 202
- [41] CARTLEDGE G. H.
J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 2855, 2863
- [42] SHVEDOV V. P. et MASLOV E. I.
Radiokhimiya, 1962, 4, 427

- [43] CLANET F., CLARENCE J. et VERRY M.
J. Chromatog., 1964, 13, 440
- [44] DE WAEL J.
"Ciba Found. Symp., Paper electrophoresis". - Edité par J. et A. Churchill, Londres, 1956, p. 105
- [45] FRANK M. et col.
"Selected Scientific Papers from the Istituto Superiore di Sanità", (Rome), 1956, 1, 243, 281, et 1959, 11, 75
- [46] HYDE E.K.
"Actes Conf. Genève de 1955. - P/728", 1956, 7, 338
- [47] KEENAN T.K.
J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 20, 185
- [48] PAGES M.
Thèse, Paris, 1960
- [49] CLANET F.
J. Chromatog., 1961, 6, 85
- [50] CLANET F.
"Analytical Chemistry 1962". - Edité par Elsevier Publishing Co, Amsterdam, 1963, p. 28
- [51] VAN DALEN E. et BALT S.
Anal. Chim. Acta, 1961, 25, 507

- [52] FEIGL F.
"Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions". - Edité
par Acad. Press Inc., New York, 1949
- [53] WEST R. W. et HAMILTON W. C.
Mikrochemie, 1951, 38, 700
- [54] ATTACK F. W.
J. Soc. Chem. Ind., 1945, 34, 936
- [55] STEVENS H. M.
Anal. Chim. Acta, 1959, 20, 389
- [56] KLYGIN A. E. et PAVLOVA V. K.
Zh. N. Kh., 1961, 6, 1050
- [57] ROSE M.
Anal. Chim. Acta, 1954, 10, 201, 209
- [58] SEABORG G. T. et KATZ J. J.
"The Actinide Elements", Div. IV, Vol. 14 A. - Edité par Mc Graw
Hill Book Company, Inc., 1954
- [59] POJARSKY P. G., STERLINGOVA T. N., PETROVA A. E.
Zh. N. Kh., 1963, 7, 1594, d'après Trad. C. E. A. N° R-1878.
- [60] OSSICINI L.
J. Chromatog., 1965, 17, 625

- [61] HAISSINSKY M. et BOUSSIÈRES G.
"Protactinium" dans "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tome XII, publié sous la direction de P. PASCAL. - Edité par Masson et Cie, Paris 1958, p. 660
- [62] RYKOV A.G., JAKOVLEV G.N.
Radiokhimiya, 1966, 8, 28.
- [63] SCHULZ K.F. et HERAK M.J.
Croatica Chemica Acta, 1957, 29, 49
- [64] KRAUS K., MOORE G.E. et NELSON F.
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 2692
- [65] CARSWELL D.J.
XVI^e Congrès Int. de Chimie Pure et Appliquée, Paris, 1957 : Mémoires présentés, à la Section de Chimie Minérale. - Edité par Sedès, Paris, 1958, p. 337
- [66] LEDERER M. et RALLO F.
J. Chromatog., 1962, 7, 1552
- [67] LEDERER M., MOSCATELLI V. et PADIGLIONE C.
J. Chromatog., 1963, 10, 82
- [68] KORKISCH J. et TERA F.
J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 15, 177
- [69] ZEBROSKI E.L., ALTER H.W. et NEUMANN F.K.
J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 5646

- [70] BRINTZINGER H.
Z. Anorg. u. Allg. Chem., 1936, 227, 341
- [71] YOST D. M., RUSSELL H. Jr. et GARNER C. S.
"The Rare-earth Elements and Their Compounds".-Edité par John Wiley and Sons Inc., 1947, p. 61
- [72] KAPLAN L., HILDEBRANDT R. A. et ADER M.
ANL-4520, 1950
- [73] HYDE E.
"Actes de la 1ère Conf. Int. sur l'Utilisation de l'Energie Atomique à des Fins Pacifiques, Genève, 1955. - P/728", 1956, 7, 325
- [74] FOMIN V. V. et MAIOROVA E. P.
Zh. N. Kh., 1956, 1, 1703
- [75] RYAN J. L.
J. Phys. Chem., 1960, 64, 1376
- [76] GUILLAUMONT R.
Thèse, Paris, 1966
- [77] HINDMAN J. C., MAGNUSSON L. B. et LACHAPELLE T. J.
Paper 15, 2 dans "The Transuranium Elements", Div. IV, Vol. 14 B, Part II, publié sous la direction de G. T. SEABORG, J. J. KATZ et W. M. MANNING. - Edité par Mc Graw Hill, Book Company, Inc. New York, 1949, p. 1039

- [78] McKAY H. A. , NAIRN J. C. et WALDRON M. B.
"Actes de la 2ème Conf. Int. sur l'Utilisation de l'Energie Atomique
à des Fins Pacifiques, Genève, 1958", 1958, 11, 348
- [79] DIAMOND M. , STREET K. et SEABORG G. T.
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 1461
- [80] McLANE C. K. , DIXON J. S. et HINDMAN J. C.
Paper 4, 3 dans "The Transuranium Elements", Div. IV, Vol. 14 B,
Part I, publié sous la direction de G. T. SEABORG, J. J. KATZ et
W. M. MANNING. - Edité par Mc Graw Hill Book Company , Inc.
New York, 1949, p. 358
- [81] HINDMAN J. C.
Paper 4, 7 dans "The Transuranium Elements", Div. IV, Vol. 14 B,
Part I, publié sous la direction de G. T. SEABORG, J. J. KATZ et
W. M. MANNING. - Edité par Mc Graw Hill Book Company, Inc.
New York, 1949, p. 405
- [82] BROTHERS J. A. , HART R. G. et MATHERS W. G.
J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 7, 85
- [83] KREVINSKAYA M. E. , NIKOL'SKII D. V. et col.
Radiokhimiya, 1959, 1, 554
- [84] YAKOVLEV G. N. , KOSYAKOV V. N.
"Actes de la 1ère Conf. Int. sur l'Utilisation de l'Energie Atomique
à des Fins Pacifiques, Genève, 1955," 1956, 7, 421

- [85] ADAR S., SJOBLÖM R.K., BARNES R.F., FIELDS P.R.,
HULET E.K. et WILSON H.D.
J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 447
- [86] CARTLEDGE G.H.
J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 2855, 2863
- [87] HINDMAN J.C.
Chap. 9 de "The Actinide Elements", Div. IV, Vol. 14 A, publié
sous la direction de G.T. SEABORG et J.J. KATZ. - Edité par
Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York, 1954.

Manuscrit reçu le 14 novembre 1967

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"MISE AU POINT SUR L'UTILISATION DE LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER A
L'ETUDE DE LA CHIMIE DE COORDINATION"

Vu et approuvé :

Paris, le 2 Novembre 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc. ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Publications littéraires et scientifiques

TYP0 - OFFSET

05 - GAP - Téléphone 14-23 14-24

Dépot légal : n° 109 - 1968

